Tome 50 N°s 11-12 Novembre-Décembre 1953

Revue mensuelle

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE ET DE PHYSICO-CHIMIE BIOLOGIQUE

SOMMAIRE

PUBLICATION DE LA
SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE
Direction, Administration
École nationale supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris
Revue publiée avec le concours du Centre National de la Recherche Scientifique

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE

Publication mensuelle (10 livraisons par an).

PRIX DE L'ABONNEMENT 1953

(Frais d'envoi compris)

France .... 4.000 francs
Étranger .... 5.000 francs

Pour les membres de la Société de Chimie Physique :

(Cotisation et frais d'envoi compris).

France .... 3.000 francs
Étranger .... 4.000 francs

Librairies :

Les abonnements pris par les librairies ne sont acceptés qu'aux prix de Frs : 4.000 pour la France et Frs : 5.000 pour l'Étranger.

Rédaction :

M. G. KERSAINT, École Normale Supérieure, 45, rue d'Ulm, Paris, 5e. Tél. : ODÉ. 81-95.

Règlements :

A l'ordre du Trésorier de la Société de Chimie Physique, École nationale supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e. Compte chèques postaux, Paris, No 61-31.

Agent exclusif pour les U. S. A. et le Canada :

STECHERT-HAFNER Inc., 31 East 10th Street, NEW-YORK 3. N. Y.

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

(Fondée en 1908)

Admission. — Pour être membre de la Société, il suffit d'être présenté par deux membres. L'élection a lieu dans la séance qui suit celle de la présentation.

Les cotisations doivent être adressées au Trésorier de la Société de Chimie physique.

École nationale supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e

Compte chèques postaux 61-31.

RÉUNION DE 1954
DE LA SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

La Société de Chimie Physique consacrera sa réunion annuelle de 1954 à une discussion sur le sujet suivant :

STRUCTURE ET TEXTURE DES CATALYSEURS

Elle aura lieu à Paris du 8 au 12 juin 1954.

Les titres des communications présentées devront être envoyés avec un court résumé avant le 15 janvier 1954 et les textes des mémoires remis avant le 15 mars 1954, afin de pouvoir être distribués d'avance aux participants.

Pour tous renseignements et pour la correspondance, s'adresser au Secrétaire Général de la Société de Chimie Physique, G. EMSCHWILLER, Ecole Supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris (5e).

COMPOSITION DU BUREAU ET DU CONSEIL

DE LA

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

POUR L'ANNÉE 1953-1954

Les réunions de la Société de Chimie Physique ont lieu les 2e et 4e mercredis de chaque mois, pendant la durée de l'année universitaire, à 17 heures, dans l'Amphithéâtre du Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences, 11, rue Pierre-Curie, Paris (Ve). Les communications y sont toujours suivies de discussions. Il est fait appel pour des conférences à des Savants et Professeurs de province et de l'étranger.

La correspondance intéressant la Société doit être adressée au Secrétaire Général, G. EMSCHWILLER, École de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris (Ve).

TABLES DE CONSTANTES

UNION INTERNATIONALE DE CHIMIE

Vient de paraître :

TABLES DE CONSTANTES SÉLECTIONNÉES

5. - **ATLAS DES LONGUEURS D'ONDES CARACTÉRISTIQUES DES BANDES D'ÉMISSION ET D'ABSORPTION DES MOLÉCULES DIATOMIQUES** (suite du N° 4 des Constantes Sélectionnées), par R.-F. BARROW, A.-D. CAUNT, A.-R. DOWNIE, R. HERMAN, E. HULDT, A. McKELLAR, E. MIESCHER, B. ROSEN et K. WIELAND. Rédaction générale : B. ROSEN. - 389 p. **5.600 fr.**

Déjà parus dans la même collection :

1. - **LONGUEURS D'ONDE D'ÉMISSIONS X ET DES DISCONTINUITÉS D'ABSORPTION X,** par Y. CAUCHOIS et H. HULUBEI, 1947. — Hors-texte : 4 planches dépliantes comportant 7 tableaux à double entrée « Eléments-Longueurs d'onde » .... **1.200 fr.**

2. - **PHYSIQUE NUCLÉAIRE,** établi par R. GRÉGOIRE, sous la direction de F. JOLIOT et I. CURIE, 1948. — Hors-texte : Tableau des noyaux stables et radioactifs, en 5 couleurs ; 13 courbes « Parcours-Energie », « Coefficients d'absorption massique-Energie » .... **1.800 fr.**

3. - **POUVOIR ROTATOIRE MAGNÉTIQUE (EFFET FARADAY),** par R. de MALLEMANN. — **EFFET MAGNÉTO-OPTIQUE DE KERR,** par F. SUHNER, 1951 .... **1.500 fr.**

4. - **DONNÉES SPECTROSCOPIQUES CONCERNANT LES MOLÉCULES DIATOMIQUES,** établi par B. ROSEN, 1951 .... **4.800 fr.**

Tirages à part :

TABLEAU DES NOYAUX STABLES ET RADIOACTIFS .... **120 fr.**

COURBES « Parcours - Energie », « Coefficient d'absorption massique - Energie » ...... **240 fr.**

S'adresser : 18, rue Pierre-Curie, **PARIS (V[e])**

HELVETICA PHYSICA ACTA

Les Helvetica Physica Acta publient dans les trois langues nationales les résultats principaux des recherches de Physique pure et appliquée faites en Suisse. Les Helvetica Physica Acta sont la propriété de la Société suisse de Physique et paraissent chaque année en 8 à 10 fascicules.

Le prix annuel pour les membres de la Société est en Suisse de frs. **16. —**, à l'Etranger de frs. **20.—**.

Pour les non-membres en Suisse de frs. **24.—**, **à l'Etranger de frs. 28. —**.

Adresser les commandes à la maison d'édition

E. BIRKHÆUSER et Cie, S. A., BALE (Suisse)

CINQUANTENAIRE DE LA FONDATION DU JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE

(1903-1953)

A l'occasion du Cinquantenaire de la fondation du *Journal de Chimie Physique*, le Conseil de la Société de Chimie Physique et le Comité de rédaction du Journal ont décidé de commémorer cet anniversaire au cours d'une cérémonie, qui a eu lieu le 8 juillet 1953, lors de la réunion annuelle de la Société. MM. les Professeurs Briner et Timmermans y avaient été conviés en tant que collaborateurs immédiats du fondateur du Journal, le Professeur Ph. Guye.

Après une introduction de M. le Professeur R. Audubert, Directeur du Journal, M. le Professeur Briner a retracé l'historique de la création du *Journal de Chimie Physique*. Le Professeur Timmermans a également prononcé une allocution.

Au nom du Conseil de la Société de Chimie Physique, le Directeur du Journal a remis des médailles à l'effigie de Gay Lussac à MM. les Professeurs Briner et Timmermans.

Il a paru juste d'associer à la célébration du Cinquantenaire le nom du Professeur Victor Henri, dont les travaux ont hautement servi la Science française et honoré dès le début les colonnes de notre Journal.

La séance de commémoration s'est tenue le 22 avril 1953 ; d'anciens collaborateurs et amis de Victor Henri, devenus des maîtres éminents, ont évoqué la mémoire du grand savant.

CÉRÉMONIE DE CÉLÉBRATION DU CINQUANTENAIRE
(8 Juillet 1953)

ALLOCUTION DE M. LE PROFESSEUR AUDUBERT

Mesdames, Messieurs, mes chers Collègues,

Le *Journal de Chimie Physique* est né à l'époque héroïque de cette science à laquelle VAN'T HOFF, LE CHATELIER, ARRHENIUS, OSTWALD, NERNST, pour ne citer que les plus prestigieux, donnaient sa charte.

Autour du grand chimiste Philippe A. GUYE, dans son laboratoire de Genève et sous sa haute impulsion, s'était formée une brillante équipe de jeunes savants attachés aux idées nouvelles.

C'est ainsi que le chef de cette école eut l'idée de créer un périodique de chimie physique de langue française. Cependant ce périodique posséda dès son origine un caractère international nettement marqué. Il suffit pour s'en convaincre de lire la composition du comité de rédaction et les noms des rédacteurs. On y trouve, en effet, ceux d'ARRHENIUS, BERTHELOT, P. CURIE, DUHEM, VAN' T HOFF, KAMERLINGH ONNES, LE BEL, LE CHATELIER, LONGUININE, MÜLLER, NOYES, VAN DER WAALS, YOUNG, KONOVALOFF, NERNST, SPRING...

Dès les premières années, paraissent des mémoires fondamentaux de la Chimie Physique tels que, principalement, ceux de VAN DER WAALS, DUHEM, Jean PERRIN... et le journal prend sa place parmi les plus grands périodiques.

Après la première guerre mondiale et la maladie de Philippe A. GUYE, les héritiers de ce dernier, notamment son frère Philippe-Eugène GUYE, M. et M[me] MARTIN, son gendre et sa fille, ses élèves et amis, à la tête desquels se trouvait M. BRINER, décident de donner le Journal à la Société de Chimie Physique Française.

Dès lors, un nouveau Comité de Rédaction est constitué. Le rédacteur en chef du Journal est Charles MARIE et le comité comprend trois secrétaires, un pour la Suisse, M. BRINER, un pour la Belgique, M. TIMMERMANS et enfin moi-même pour la France.

Plus tard, en 1930, Jean PERRIN devient directeur scientifique de notre périodique. En 1936, je remplace Charles MARIE et M. BROUTY assure le secrétariat avec une compétence et un dévouement qu'il m'est agréable de rappeler. En même temps, René WURMSER représentera la Biologie et partagera avec moi les charges de la rédaction jusqu'en 1940.

En fait, le Journal est devenu un périodique de langue française, mais appartenant intellectuellement et moralement aux Suisses, aux Belges et à la France. Il m'est difficile de rappeler cette nouvelle organisation du *Journal de Chimie Physique* sans évoquer avec une reconnaissance profonde et une grande émotion l'élégance, la générosité du geste de nos amis suisses ; abandon qui témoigne de l'attachement qu'ils avaient et qu'ils ont pour notre pays.

Il serait fastidieux de suivre année par année le destin de notre Journal. M. BRINER et M. TIMMERMANS savent mieux que quiconque les nombreuses difficultés qui, à plusieurs reprises, mirent en péril l'existence même de notre périodique.

L'organisation de la Recherche Scientifique n'existait alors dans aucun pays et les jeunes qui, de nos jours, considèrent parfois trop facilement que les subventions personnelles ou matérielles de nos grands organismes scientifiques doivent être le résultat d'un véritable automatisme ne se doutent pas des difficultés prodigieuses que suscitait, à cette époque, l'obtention d'une subvention nécessaire à la vie d'un périodique scientifique.

C'est pour moi un devoir agréable et amical de rappéler le dévouement de Jacques DUCLAUX qui, pendant plusieurs années, s'imposa la lecture de tant d'articles. Je dois l'en remercier, d'autant plus que je sais à quel point son esprit critique particulièrement sévère devait souffrir de complaisance parfois imposée par l'absence de mémoires.

Puis vient la dernière guerre qui se complique d'une occupation ; cette occupation va peser lourdement sur la liberté de la presse et même sur la presse

scientifique. Un comité de contrôle, portant le nom de Comité de Direction de la Presse technique, est un véritable organisme de censure ; des membres de ce comité ont parfois envisagé la suppression de certains journaux dont le nôtre en particulier. Je pris sur moi la décision de nous maintenir malgré les difficultés de toutes sortes et certaines menaces ; nous l'avons fait, mais sans jamais sacrifier notre indépendance intellectuelle et sans perdre notre dignité nationale, ainsi qu'en témoignent d'ailleurs de nombreux articles « interdits » qui ont paru à cette époque. Je ne peux oublier que pendant cette période difficile et délicate, j'ai eu à plusieurs reprises les encouragements fréquents de M. BRINER qui m'a toujours conseillé et aidé avec tant d'efficacité.

C'est en outre grâce à lui encore et à son dévouement inlassable que le Journal a pu bénéficier à la fin de la guerre d'un legs important des héritiers de Philippe A. GUYE.

Comme vous le voyez, l'œuvre de Philippe A. GUYE a survécu et nous nous sommes efforcés non seulement de la maintenir toujours vivante, mais encore de la développer ; mais nos efforts n'ont pu être fructueux que grâce à de nombreux concours ; d'abord ceux de MM. TIMMERMANS et BRINER et il ne faut pas l'oublier, grâce également à l'aide financière du Centre National de la Recherche Scientifique où nous avons toujours trouvé auprès de M. CHAMPETIER une compréhension remarquable de nos difficultés.

Je ne peux faire allusion à cette récente activité de notre Journal sans exprimer ma grande reconnaissance à M. CHATELET qui assure depuis quinze ans au moins les fonctions de trésorier avec une autorité et un dévouement remarquables.

Enfin, l'extension que ne cesse de prendre notre périodique est pour une grande part due à l'activité et au dévouement de M. KERSAINT qui assure, depuis quelques années, les fonctions de rédacteur en chef.

Enfin, en exprimant notre reconnaissance à MM. BRINER et TIMMERMANS, qu'il me soit permis de leur dire combien personnellement je leur dois pour l'amitié qu'ils m'ont toujours témoignée et pour l'aide qu'ils m'ont apportée dans la tâche que j'avais acceptée.

C'est avec une joie profonde et un grand honneur que je leur remets ce modeste témoignage de notre reconnaissance et de notre attachement.

EXPOSÉ DE M. LE PROFESSEUR BRINER

Mesdames, Messieurs et chers Collègues,

Dans notre époque, les événements de tous genres, parmi lesquels les mémorables découvertes scientifiques tiennent fréquemment la grande vedette, se succèdent à un tel rythme que l'on oublie le passé, en oubliant du même coup que souvent ce passé a été le créateur du présent. Or, aujourd'hui, pour nous et notre société, ce passé est la fondation du *Journal de Chimie Physique* il y a cinquante ans.

Cette pensée m'est venue à l'esprit lorsque, il y a plusieurs mois, je reçus de mon cher et vieil ami le Professeur TIMMERMANS une lettre me demandant s'il n'y avait pas lieu de commémorer cet événement. J'éprouvai alors quelques remords d'avoir été si oublieux ; mais ce sentiment fit très vite place à des flots de souvenirs de cette époque : époque heureuse parce que c'était celle de la jeunesse, époque passionnante aussi parce que la jeunesse est toujours admiratrice des entreprises audacieuses ; car ce fut une entreprise audacieuse que tenta en 1903 l'éminent Professeur Philippe A. GUYE.

Témoin de cette entreprise dès le début et devenu ensuite, pour une part modeste, un collaborateur du *Journal de Chimie Physique*, j'ai accepté volontiers la demande qui me fut adressée de me charger d'un aperçu relatif à sa fondation et à son développement durant sa publication à Genève ; c'était d'ailleurs pour moi une nouvelle occasion de rendre un témoignage ému à la mémoire du grand Maître auquel j'ai eu l'honneur de succéder.

J'ai cru pouvoir qualifier plus haut d'audacieuse la fondation d'un journal ; n'est-elle pas, en effet, autrement plus aventureuse que l'élaboration et le lancement d'un livre. Celui-ci, après sa publication procure à l'auteur joie, s'il est apprécié ou vendu, et déception si ce n'est pas le cas. Mais, s'il s'agit d'un journal, les soucis et l'anxiété sont des éléments, pour ainsi dire permanents, affectant celui qui en assume la responsabilité morale et matérielle. En fait, pour le *Journal de Chimie Physique*, cette période de soucis a duré, pour son fondateur, jusqu'à sa mort.

En homme avisé, Philippe GUYE avait d'ailleurs longuement mûri son projet, dont tous les aspects avaient été examinés d'une manière approfondie.

Mais, il faut le souligner, un puissant motif l'avait soutenu et finalement décidé : c'était l'ardent désir de doter l'expression française d'un organe manquant encore à la science à laquelle il s'était consacré : la chimie physique.

Sur ce point, Philippe GUYE s'explique clairement dans l'avant-propos placé en tête du premier fascicule du Journal. Mais ce qu'il n'a pas écrit, peut-être pour des raisons diplomatiques, il l'a souvent déclaré à son entourage : c'était l'infériorité où nous étions placés, en face de la science physico-chimique qui se développait intensément en Allemagne. Dans ce pays, dès 1888, paraissait le *Zeitschrift für physikalische Chemie*, publié par OSTWALD, Professeur à Leipzig et VAN'T HOFF, Hollandais, mais Professeur à Berlin ; puis, peu après, en 1894, à ce journal s'en ajouta un second, le *Zeitschrift für Elektrochemie* qui, en dépit de son titre restrictif, insérait des mémoires touchant à l'ensemble de la chimie physique. Un des dirigeants de ce journal, NERNST, n'a-t-il pas été aussi un des grands noms de la chimie physique allemande ? Le *Zeitschrift für Elektrochemie* devint d'ailleurs l'organe de la Bunsen Gesellschaft für angewandite physikalische Chemie, société qui groupait dans son sein à peu près tous les physico-chimistes allemands.

Le succès de ces deux journaux, admirablement et libéralement administrés, non seulement démontrait qu'ils répondaient à un intense besoin d'extériorisation de la chimie physique, mais encore il contribua puissamment à l'essor de la soi-disant nouvelle science.

Mais pourquoi un tel développement sous ce drapeau s'est-il manifesté presqu'exclusivement en Allemagne ? Est-ce véritablement en Allemagne, et sous la conduite du trio OSTWALD, NERNST et VAN'T HOFF que fut créée la chimie physique.

Une telle opinion s'était accréditée dans bien des milieux scientifiques ; elle dénotait une profonde méconnaissance de la situation.

Notre cher collègue le Professeur DUCLAUX, dans l'avant-propos qu'il a rédigé pour le dernier annuaire de la Société de Chimie Physique, s'est chargé de rétablir la réalité des choses ; c'est là un spirituel morceau, écrit dans le style incisif, si particulier à notre ami DUCLAUX et par lequel il enchante ses lecteurs, même ceux qui pourraient se sentir quelque peu égratignés. Il y cite toute une lignée de grands savants qui furent en fait des physico-chimistes, à commencer par LAVOISIER, BERTHOLLET, GAY-LUSSAC et tant d'autres, en passant par SAINTE-CLAIRE DEVILLE, PASTEUR, RAOULT, LE CHATELIER, CURIE.

Dans cette idée, j'irai même plus loin que DUCLAUX, en remarquant que, par l'association heureuse de la chimie et de la physique, la chimie physique a forgé en elle-même une manière de penser et de raisonner qui s'est montrée extrêmement féconde ; à ce titre, la chimie physique ne devait-elle pas, de tout temps, être bien chez elle dans le pays qui a donné un DESCARTES à l'humanité pensante ?

Mais voilà, tous ces savants et d'autres encore, en Belgique et en Suisse romande, n'avaient pas ressenti le besoin de se baptiser chimistes physiciens ; c'étaient des physico-chimistes qui s'ignoraient et qui faisaient tout naturellement, et presque intuitivement, de la chimie physique comme M. JOURDAIN faisait de la prose.

Quant à l'implantation première en Allemagne de la chimie physique en tant que corps de doctrine, elle s'explique précisément par le caractère volontiers doctrinaire des intellectuels d'outre-Rhin. En Allemagne, combien d'idées scientifiques, littéraires ou philosophiques ont-elles été créées et décorées du nom de doctrine, en les affublant d'un nom approprié à leur lancement ; le génie synthétique, propre à la langue allemande se prêtait d'ailleurs bien à de tels processus. Mais combien aussi de ces doctrines furent éphémères parce que leur intérêt n'eut pas de lendemain.

Pour la chimie physique il en fut tout autrement, car elle répond à une évolution tout à fait normale et logique s'accomplissant dans toutes les sciences. On assista alors, là-bas, à un développement impressionnant ; il se manifesta notamment par la création de chaires de chimie physique dans la plupart des nombreuses universités allemandes ; chaires pourvues de laboratoires bien équipés et où des professeurs dynamiques, comme OSTWALD par exemple, fondèrent de véritables écoles de physico-chimistes.

A Genève, Philippe GUYE était particulièrement bien placé pour suivre le mouvement, grâce à ses relations avec ses collègues universitaires de la Suisse alémanique, tous très avertis de ce qui se passait en Allemagne. On peut donc penser que les informations qu'il reçut de ce côté l'encouragèrent fortement aussi dans son intention de fonder un journal de chimie physique.

C'est ici qu'il convient de relever le caractère international que Philippe GUYE donna d'emblée à son journal. Un tel caractère était tout à fait dans la ligne d'esprit régnant à Genève. De tout temps, cité de refuge, cette ville vit s'accroître sa population par ses apports émanant de tous les horizons. Malgré la facile assimilation des nouveaux venus, ceux-ci contribuèrent constamment au maintien et même à l'intensification de cette tendance, au point qu'à Genève l'habitude a été prise d'envisager toutes choses, les petites comme les grandes, sous un aspect international. On a même créé le terme

d'internationalite, avec une désinence de signification quelque peu pathologique, pour qualifier cette tournure de la généreuse pensée. En boutade, ne dit-on pas aussi que lorsque trois Genevois se rencontrent, ils fondent immédiatement un comité international ! Cette pratique a eu quelquefois des effets bienfaisants, notamment lorsqu'en 1863, cinq Genevois — c'était plus qu'il n'en fallait — et parmi eux le grand idéaliste Henri DUNANT, se constituèrent en un comité international permanent ; ils ajoutèrent même, car l'un d'eux était juriste, que cette décision avait été prise à l'unanimité des cinq ! et ce fut la création de la Croix-Rouge.

Philippe GUYE ne pouvait manquer à cette tradition ; aussi a-t-il visé d'emblée, pour son Journal, à l'audience internationale. A cet effet, il se dépensa en d'innombrables démarches afin de pouvoir réunir sur la couverture du périodique, et sous la mention « publié avec le concours de ... », 57 savants appartenant à huit nations et parmi eux quelques-uns des plus grands noms de la chimie et de la physique de l'époque. Et ce ne fut pas là seulement une liste de portée publicitaire, car la plupart de ces savants collaborèrent effectivement au Journal par l'envoi d'un ou de plusieurs mémoires. Il vaudra la peine, dans un instant, de citer quelques-uns de ces noms en indiquant aussi les titres de ces mémoires.

Mais auparavant, je tiens bien à rappeler ici à Paris que Philippe GUYE dédia le *Journal de Chimie Physique* lui-même à la mémoire du grand chimiste français, Charles FRIEDEL ; en voici la raison.

Après avoir terminé ses études à Genève par une thèse de doctorat, effectuée sous la direction du célèbre chimiste organicien allemand Karl GRAEBE, qui fit la première synthèse de l'alizarine et de bien d'autres colorants, Philippe GUYE vint travailler dans les laboratoires de FRIEDEL à Paris. FRIEDEL était réputé pour susciter chez les jeunes le goût et même la passion des recherches ; aussi le jeune chimiste genevois, qui avait voué un véritable culte au Maître français, entreprit-il, à Paris, plusieurs belles séries de recherches dont les résultats le firent connaître dans les milieux scientifiques, notamment les études consacrées à la justification expérimentale de la théorie du « produit d'asymétrie », notion nouvelle, imaginée par Philippe GUYE afin de prévoir, d'après les masses des atomes ou des groupements saturants les valences du carbone, le signe et même la valeur des pouvoirs rotatoires des corps optiquement actifs. Ces données apportèrent une contribution magistrale à la théorie du carbone asymétrique que le Français LE BEL et le Hollandais VAN'T HOFF, déjà nommé, venaient de créer.

Or, précisément, ces deux illustres chimistes furent parmi les premiers à collaborer au *Journal de Chimie Physique* : LE BEL par un mémoire sur la constitution de l'ammonium, et VAN'T HOFF, par une revue d'ensemble sur l'application de la règle des phases.

Je citerai ci-après les noms, avec les titres de leurs mémoires de quelques-uns des auteurs qui alimentèrent le *Journal de Chimie Physique* dans les années qui suivirent sa fondation.

Peut-être certains des auditeurs connurent-ils personnellement ces savants et furent-ils même leurs élèves ; alors ces simples citations éveilleront-elles en eux, comme elles le firent dans mon esprit lorsque j'ai rédigé ces lignes, des souvenirs de jeunesse associés à la figure d'un Maître aimé et respecté.

Savants français :

DUHEM P. — *Points d'eutexie et de transition des mélanges binaires* (et autres mémoires).

CURIE P. — *Recherches récentes sur la radioactivité.*

LE CHATELIER H. — *De la classification en chimie.*

PERRIN J. — *Mécanisme de l'électricité de contact dans les solutions colloïdales* (et autres mémoires).

GUNTZ A. — *Fours électriques à résistance* (et autres mémoires).

URBAIN G. — *Recherches sur les terres rares* (et autres mémoires).

COTTON A. — *Dédoublement des corps inactifs par la lumière polarisée circulairement.*

MOUREU C. — *Les gaz rares des sources thermales.*

LE BEL J. A. — Mémoire déjà cité plus haut (et plusieurs autres).

Savants belges :

SPRING W. — *Compression et diminution de densité* (et autres mémoires).

REYCHLER A. — *Nitrate d'argent monoammoniacal* (et autres mémoires).

Savants italiens :

PIUTTI A. M. — *La densité des asparagines* (et autres mémoires).

SCARPA O. — *Viscosité des solutions d'eau et de phénol.*

Savants suédois :

ARRHENIUS S. — *Remarques sur l'énergie solaire.*

Savants hollandais :

VAN DER WAALS J. D. — *L'état liquide et l'équation d'état.*

VAN'T HOFF J. H. — Mémoire déjà cité plus haut.

Savants anglais :

RAMSAY W. — *Un nouvel élément : le radio-thorium* (et autres mémoires).

YOUNG S. — *Point d'ébullition des composés homologues* (et autres mémoires).

Savants américains :

RICHARDS T. W. — *Les travaux de l'Université de Harvard sur les poids atomiques.*

MORLEY E. W. — *L'humidité d'un corps après passage sur le pentoxyde de phosphore.*

Savants russes :

LOUGUININE W. — *Etude thermique de l'aldéhyde salicylique* (et autres mémoires).

MENSCHUTKIN B. — *Analyse thermique des systèmes binaires* (et autres mémoires).

KONOVALOFF D. — *Action mutuelle des corps en dissolution d'après les tensions de vapeur* (et autres mémoires).

Dans cette liste, je n'ai pas cité les savants suisses romands qui collaborèrent de leur côté au Journal : Philippe GUYE lui-même et ses élèves, son frère, Ch. E. GUYE, Professeur de physique à Genève, Paul DUTOIT, Professeur à Lausanne, Alfred BERTHOUD, Professeur à Neuchâtel, et d'autres encore.

Le rendez-vous que s'étaient donné alors, dans le *Journal de Chimie Physique*, tant de savants appartenant à tant de nations, ne montre-t-il pas le rôle bienfaisant que peut jouer la science comme organe de liaison et de compréhension mutuelle.

Je voudrais encore ajouter ici, comme souvenir de jeunesse, l'impression heureuse, voire même la fierté, que nous ressentions alors, nous jeunes collaborateurs du Journal, en lisant dans le sommaire des fascicules nos noms d'obscurs physicochimistes voisinant avec ceux d'illustres savants.

Dans cet historique des premières années du *Journal de Chimie Physique*, il convient de mentionner encore, qu'en raison de la grande notoriété acquise par son directeur, dans le domaine de la détermination des poids atomiques de précision par les méthodes chimiques et physico-chimiques, le Journal était devenu une sorte de tribune pour les expérimentateurs, œuvrant dans ce secteur, difficile et souvent bien ingrat, de la science chimique.

Vinrent ensuite les années de la première guerre mondiale ; celle-ci rompit bien des liens scientifiques, dont certains ne purent plus se renouer par la suite. Mais malgré l'épreuve qu'eut alors à subir la France, la collaboration des physico-chimistes, bien que ralentie, ne fit jamais défaut au Journal.

Les années qui suivirent la guerre furent attristées par les périodes de maladie de Ph. GUYE ; il fut nécessaire de remplacer de plus en plus souvent le Maître dans sa chaire et à la direction de ses laboratoires. Cependant, jusqu'au bout, Ph. GUYE tint à contrôler de très près la rédaction du Journal, auquel il avait su donner une si haute tenue.

Après sa mort, survenue en 1922, un arrangement intervint à la suite duquel la rédaction du Journal passa à un comité français avec, à sa tête, comme rédacteur en chef Charles MARIE. Tout se fit dans un excellent esprit de compréhension mutuelle, où chacune des parties, le groupe français et le groupe genevois, venaient au-devant l'une de l'autre.

A de certaines époques, des difficultés matérielles se présentèrent ; elles furent toutes surmontées, grâce à des appuis qui vinrent de différents côtés : de l'industrie française, des amis français, belges et suisses du Journal, en particulier de la famille de Philippe GUYE, et tout spécialement de Ch. Eugène GUYE, dont l'intérêt et le dévouement pour le Journal ne se démentirent jamais.

Dans son avant-propos, déjà cité plus haut, le Professeur DUCLAUX a consacré à cette époque quelques affectueuses lignes, à l'adresse des amis belges et suisses du *Journal de Chimie Physique* ; nous lui en savons infiniment gré.

Après avoir été publié pendant un certain temps avec la mention « sous les auspices et avec le concours » de la Société de Chimie Physique, le Journal est devenu la propriété de cette dernière. Jean PERRIN en fut durant quelque temps le directeur scientifique. Puis il y eut deux rédacteurs en chef : MM. René AUDUBERT et René WURMSER. A partir de 1947, sauf erreur, la direction du Journal fut assurée par le Professeur AUDUBERT qui, depuis tant d'années auparavant, s'était consacré avec une grande compétence et un dévouement inlassable à cette tâche ardue. Sous sa direction éclairée, avec le concours de G. KERSAINT en qualité de rédacteur en chef, et grâce à l'appui du Centre National de la Recherche Scientifique, le Journal se développe rapidement ; et cela pour la plus grande satisfaction de tous les chimistes physiciens d'expression française. En effet, on eut l'heureuse idée de maintenir la position linguistique du Journal, en instituant un triple secrétariat : un secrétaire pour la France, un secrétaire pour la Belgique et un secrétaire pour la Suisse ; ces deux derniers représentant les régions de langue française de ces deux pays.

En outre, le nom de Philippe GUYE qui figure toujours sur la couverture du Journal, n'est-il pas lui-même une des manifestations, entre beaucoup d'autres, de la culture scientifique française, concentrée en Europe occidentale ?

Revenant un peu en arrière, je voudrais évoquer encore quelques souvenirs émouvants pour dire ce que fut, durant les plus sombres années de la dernière guerre, le *Journal de Chimie Physique* pour ses amis du dehors et principalement pour ses amis genevois.

Nous savions combien alors en France toute activité intellectuelle était entravée, y compris les recherches de laboratoire et la publication de leurs résultats. En ces temps-là, tout était difficile et surtout l'obtention du papier destiné à l'impression du Journal ; pour se le procurer, notre collègue le Professeur AUDUBERT fit preuve d'une astuce consommée. Dans cet ordre de difficultés, il y avait en effet à mettre en œuvre des techniques sensiblement différentes de celles auxquelles ont recours les physico-chimistes. Le résultat de tous ces efforts fut que, vers la fin de 1940, les numéros du Journal recommencèrent à nous parvenir à Genève, irrégulièrement il est vrai, mais à cette époque, qu'est-ce qui était régulier ?

Nous les recevions et les lisions avec une profonde émotion, car ils nous prouvaient que nos collègues français ne se bornaient pas à vivre, simplement pour vivre, comme avait vécu sous la Terreur SIEYÈS, le futur directeur et consul, mais qu'ils agissaient en contribuant à enrichir encore, par leurs travaux, le domaine de la chimie physique.

Dans cette période d'angoisse, c'est tout cela que nous trouvions dans ces humbles feuillets du *Journal de Chimie Physique* ; ils étaient pour nous comme des messagers réconfortants, nous apportant la certitude qu'il y avait, dans ce modeste secteur scientifique qui est le nôtre et, par conséquent, aussi dans tous les autres, une permanence de la France agissante.

Je voudrais terminer en envisageant l'avenir du *Journal de Chimie Physique* ; sans doute est-il intimement associé à l'avenir de la chimie physique elle-même. Or, sur ce point, aucune inquiétude à éprouver, car, comme ont pu s'en convaincre les hommes de ma génération qui ont assisté à l'essor impressionnant de la chimie physique depuis cinquante années, celle-ci est promise à une vaste destinée. Par ses méthodes d'investigations, par ses modes de penser et de raisonner, elle pénètre peu à peu les diverses sciences, celles, en tous cas, qui comprennent dans leur domaine d'études les transformations des corps. Ce sont naturellement tout d'abord les disciplines biologiques et, là déjà, le *Journal de Chimie Physique* a marqué cette entreprise par une heureuse adjonction à son premier titre. L'extension, dans ce sens, a même atteint la médecine, car il y a des ouvrages et des manuels de chimie physique médicale. Dans une autre direction, — j'entends ici le domaine prodigieux des phénomènes nucléaires — il y a aussi une chimie physique nucléaire ; les réactions en chaîne, qui jouent le rôle que l'on sait dans certains des processus nucléaires, ne sont-elles pas une acquisition revenant en propre à la chimie physique.

En face d'une telle perspective d'expansion de tous côtés, je puis bien conclure que le *Journal de Chimie Physique*, dont nous commémorons en ce moment le cinquantenaire, aura toujours, et de plus en plus, l'occasion de s'affirmer comme le grand organe d'expression française de la chimie physique ; n'est-ce pas ce qu'avait ardemment souhaité son fondateur ?

ALLOCUTION DE M. LE PROFESSEUR TIMMERMANS

Après l'exposé, captivant et chaleureux de mon vieil ami M. le Professeur Emile BRINER, il ne me reste que peu de mots à ajouter. Comme Belge de langue française et aussi, j'en suis sûr, au nom de tous les innombrables physico-chimistes étrangers dont le *Journal de Chimie Physique* a publié les travaux, je voudrais féliciter et remercier de tout cœur nos collègues suisses et français de l'œuvre scientifique de grande portée qu'ils ont réalisée en menant ce beau périodique à son cinquantième tome, dont nous célébrons aujourd'hui la parution.

C'est qu'en effet, par son caractère international de haute classe, le *Journal de Chimie Physique* n'a pas cessé, depuis ses débuts, de grouper les représentants les plus éminents d'une élite chimique venant de tous les pays. Si nous nous reportons au début du siècle, ce caractère, supernational en quelque sorte, existait déjà dans les laboratoires genevois dirigés par Philippe GUYE, cet illustre Maître, trop tôt disparu, dont l'exemple persévérant, l'imagination ingénieuse et ce don de sympathie rayonnante enflammaient la jeunesse. Les quelques

anciens que nous sommes se souviennent, avec quelque mélancolie, de la brillante école qui entourait GUYE à cette époque et dont tant de membres ont déjà disparu puisque, à côté des Suisses que BRINER a cités et auxquels je voudrais ajouter encore le nom de JAQUEROD, on peut rappeler le souvenir d'Italiens comme CARDOSO, d'Espagnols comme MOLES, de Français comme BAUME, qui est encore heureusement des nôtres ici-même, d'Américains comme les deux GERMANN, de Russes tels que SKOSSAREWSKY et BOUBNOFF, de Belges comme BRUYLANDS, de SCHEUER et de bien d'autres que je n'ai pas eu l'honneur de connaître personnellement.

Enfin, je me fais l'interprète de tous les collaborateurs du *Journal de Chimie Physique*, vivant hors de France, pour congratuler nos collègues parisiens d'administrer si efficacement et avec tant de générosité cette belle publication qui fait honneur à l'esprit d'équipe qui nous anime tous.

COMMÉMORATION de Victor HENRI
(22 Avril 1953)

LA PRÉDISSOCIATION

par M. le Professeur ROSEN
(Institut d'Astrophysique, Liége)

Il est impossible de caractériser complètement l'œuvre de V. Henri sans parler avec quelques détails de la découverte de la prédissociation qui fut l'aboutissement de ses études sur les spectres moléculaires. La prédissociation est l'un des phénomènes les plus remarquables de la physique quantique et, avant de situer le rôle de V. Henri dans cette découverte, je vais essayer d'exposer en traits généraux le phénomène dont il s'agit.

Les propriétés essentielles des particules matérielles — atomes et molécules — se révèlent entre autre par leurs spectres caractéristiques, par l'ensemble des longueurs d'ondes qu'elles peuvent absorber ou émettre et qui sont déterminées par les différents états énergétiques dans lesquels les systèmes atomiques ou moléculaires peuvent exister. Pour les systèmes atomiques, les longueurs d'onde sont, en général, bien déterminées et les spectres, par conséquent, sont formés de raies nettes et fines. Parmi les spectres des systèmes moléculaires, d'autre part, on distingue généralement deux formes différentes : ou bien ils sont constitués, comme les spectres atomiques, de raies fines et nettes, ou bien ils se présentent sous forme d'une émission ou absorption continue, occupant parfois un vaste domaine spectral sans limites nettes.

Cette différence est due en ordre principal à la possibilité pour une molécule de se dissocier sous l'influence de la lumière, de former un système où les parties ne sont plus liées ensemble par des forces attractives, mais se séparent avec des vitesses relatives et des énergies qui peuvent être quelconques. Les raies nettes d'un spectre moléculaire correspondent à la transition entre deux états stables de la molécule, tandis que les domaines continus correspondent à une transition à partir d'un état stable vers un état qui ne l'est pas et qui mène à la dissociation, à la rupture du système.

Les travaux spectroscopiques de V. Henri ont largement contribué à l'élaboration de ces idées sur les rapports entre les spectres et les systèmes moléculaires, idées qui furent surtout développées dans la période héroïque de la spectroscopie moléculaire, se rattachant directement aux grandes découvertes de N. Bohr, c'est-à-dire entre 1915 et 1925.

La séparation des spectres moléculaires en deux groupes — spectres à raies fines et spectres continus — n'est qu'une classification grossière et ne représente l'ensemble des faits que d'une façon schématique. En réalité, toutes les transitions possibles entre ces deux types étaient connues depuis très longtemps et les cas de transition entre les spectres à raies fines et les spectres continus ont, à maintes reprises, attiré l'attention des spectroscopistes. Seulement, comme il arrive souvent au début d'un développement rapide et sensationnel d une nouvelle branche de la science, les détails qui ne rentrent pas dans un schéma général sont plutôt gênants ; on essaie de les écarter, de ne pas les voir, de les expliquer par des artifices, de les faire rentrer dans le cadre plus général, plus commode à interpréter. On a déjà assez à faire avec l'interprétation des grandes lignes du phénomène global, on craint — et à juste titre d'ailleurs — de ne pas apercevoir la forêt à cause des arbres.

Cependant, lorsque les grandes lignes sont établies, lorsqu'un large chemin est tracé à travers la forêt, un esprit curieux se demande si le moment n'est pas arrivé d'explorer les sentiers latéraux, de voir si en se frayant le chemin à travers une région encore vierge, il ne serait pas possible de faire des découvertes nouvelles. Et si cet esprit est romantique, si l'aventure en soi le tente, c'est l'inexploré, le nouveau qui l'attire irrésistiblement.

Un tel esprit fut V. Henri. Après avoir activement participé lui-même au grand travail de défrichement, après avoir avec un rare succès participé au tracé des grandes voies de la spectroscopie moléculaire, il s'est engagé seul sur les sentiers inexplorés. On pourrait être tenter de dire qu'il a eu la chance de

choisir un sentier fécond, mais le mot « chance » n'est pas à sa place ici ; car il ne s'agissait pas d'un choix au hasard, il ne s'agissait pas d'un élan uniquement romantique couronné de succès. Certes, chance il y a eu, mais la chance fut merveilleusement servie par la science, par un instinct sûr et raffiné et, surtout, par cette capacité si précieuse pour un scientifique et si caractéristique de V. HENRI de savoir distinguer les voies fécondes des voies banales.

Parmi les spectres moléculaires d'absorption qui n'appartiennent ni à la catégorie de spectres à raies fines, ni à celle des spectre continus, il y en a plusieurs qui présentent très nettement un caractère intermédiaire : du côté des grandes longueurs d'onde (c'est-à-dire du côté des faibles énergies absorbées), on a des raies fines et nettes, puis vient un domaine intermédiaire avec des raies larges et diffuses, tandis que du côté des courtes longueurs d'onde (c'est-à-dire des grandes énergies absorbées) se trouve un domaine d'absorption sans structure aucune. Nous avons vu que la partie du spectre composée de raies fines mène à partir de l'état inférieur vers des états excités stables et que le domaine continu correspond à la rupture, à la dissociation. En 1923, à l'époque où la signification précise de cette interprétation venait seulement d'être établie, l'attention de V. HENRI fut attirée par la zone intermédiaire du spectre, par la zone de transition entre les deux extrêmes, par le changement du caractère spectral, l'élargissement progressif des raies, leur transition progressive vers le continu. Pour étudier ce problème, V. HENRI sut choisir les exemples les plus typiques, ceux qui mettent l'essentiel en évidence d'une façon nette et précise. Comme souvent dans ses recherches, il fut guidé par le caractère « esthétique » du phénomène. Un beau spectre était pour lui comme un beau tableau, comme une bielle représentation, comme un beau livre. Avec une rare élégance, il sut extraire d'un matériel quasi inépuisable rassemblé dans son laboratoire quelques exemples tellement caractéristiques que le phénomène fut mis en lumière de manière indiscutable et put être étudié systématiquement.

Quelle est la signification réelle de la zone de transition dont je viens de parler ? Ou plus exactement, dans quel état se trouvent les molécules après avoir absorbé une radiation située dans ce domaine ?

D'après V. HENRI, la molécule ayant absorbé une telle radiation n'est ni stable, ni dissociée. Elle se trouve dans un état intermédiaire, dans un état nouveau, dans un état, tout d'abord, à peine défini dans l'imagination créatrice du savant. C'est un état voisin de l'instabilité, mais nullement (et j'insiste sur ce point) une étape intermédiaire indispensable de la dissociation. A cet état nouveau, V. HENRI a donné le nom de l'état prédissocié.

Je viens de dire que lorsqu'une molécule absorbe une radiation dans le domaine des raies fines, elle est portée vers un état stable excité ; après un temps qui est généralement de l'ordre de 10^{-8} sec, elle revient vers l'état normal en réémettant le même rayonnement ; il s'agit donc de fluorescence. Lorsqu'elle absorbe dans le domaine continu, elle se dissocie ; la molécule cesse d'exister comme telle ; il s'agit d'un acte de dissociation photochimique. Mais que devient la molécule lorsque, par absorption d'un rayonnement intermédiaire, elle passe dans un état prédissocié ?

Il est actuellement difficile de se rendre exactement compte de la façon dont V. HENRI se représentait cet état nouveau auquel il venait de donner un nom. On peut cependant être certain d'une chose : le nom même qu'il avait choisi montre qu'au caractère intermédiaire de l'aspect du spectre, il faisait correspondre un caractère intermédiaire du phénomène. Une molécule prédissociée devrait plus facilement pouvoir passer dans un état dissocié qu'une molécule excitée stable ; une telle molécule devrait être une molécule capable de se dissocier peut-être par des chocs avec d'autres molécules, peut-être par un autre processus ignoré encore.

En tout état de cause, puisque la rupture d'une molécule est l'acte primaire d'une classe de phénomènes chimiques extrêmement importants, la prédissociation devait également être un processus important et son étude devait certainement ouvrir la voie à l'exploration d'un vaste domaine nouveau d'investigation physico-chimique.

Tel fut probablement le raisonnement qui a amené V. HENRI à consacrer un grand effort à mettre le phénomène de prédissociation de plus en plus en évidence, à lui consacrer un nombre considérable de recherches, à choisir les exemples variés, mettant en relief les différents aspects du phénomène. Je ne vais pas énumérer tous les spectres qu'il a soumis à un examen critique, ni tous les cas de prédissociation qu'il a découverts. Il suffit peut-être de dire que les cas qu'il a étudiés ont été tellement bien choisis qu'aujourd'hui encore, trente ans après la découverte, ce sont ces mêmes cas (comme par exemple celui du soufre) qui servent d'exemple. Des centaines de publications ont été consacrées depuis à l'étude de la prédissociation sous tous ses aspects, mais on rencontre aujourd'hui encore rarement des études qui ne seraient pas basées sur un des exemples typiques choisis et étudiés par V. HENRI.

V. HENRI ne s'est pas contenté d'ailleurs de rassembler un matériel abondant concernant l

phénomène de prédissociation et d'en discuter les grandes lignes. Il a su très tôt mettre en évidence le rapport existant entre la prédissociation et la photochimie — un autre vaste domaine de recherches dans lequel il a collaboré très activement lui-même. Il a reconnu l'extrême importance de l'étude de l'influence de la température sur la prédissociation ; il a étudié en détail le rapport entre les différentes prédissociations qu'on observe parfois dans le spectre d'une même molécule et les différents processus possibles qui mènent à sa dissociation. Il a en outre, dès le début, reconnu le rapport existant entre la prédissociation et la durée de vie des molécules dans les états excités, ainsi que le rôle de la rotation moléculaire dans ce phénomène.

Voici en quels termes V. Henri résumait en 1925 l'importance de la prédissociation : « Nous sommes conduits à admettre que cet état de prédissociation constitue le premier stade qui précède toute réaction chimique. Une molécule amenée à l'état prédissocié peut soit revenir à l'état primitif après un temps très court, soit en rencontrant d'autres molécules réagir chimiquement ».

La génération à laquelle V. Henri appartenait n'était pas préparée à réaliser dans tout son ensemble l'importance de la découverte, d'apercevoir clairement les perspectives qui s'ouvraient, ainsi que d'en tirer toutes les conséquences théoriques. Mais, du point de vue expérimental, une base très solide fut posée par V. Henri et la voie à suivre fut clairement indiquée. D'autres, plus jeunes que lui, dont la pensée était déjà tout imprégnée de la nouvelle réalité quantique, ont utilisé cette base pour construire l'un des plus beaux édifices de cette nouvelle discipline. Ils ont montré que la prédissociation se rattache à la vaste classe des phénomènes de résonance quantique, qui ne présentent que de vagues analogies avec les phénomènes classiques du même nom. Dans un système moléculaire, il peut arriver que deux états, A et B, dont un est stable et l'autre instable, possèdent à peu près la même énergie. Si l'état atteint par absorption de lumière est l'état A instable, l'absorption a évidemment un caractère continu. Mais si l'absorption mène primitivement à l'état stable B, deux processus sont en général possibles : ou bien le retour à l'état normal avec rayonnement de lumière (fluorescence), ou bien une transition sans rayonnement vers l'état A instable de même énergie. Dans le second cas, une rupture s'ensuit. Les deux processus sont concurrents, la probabilité de l'un et de l'autre dépend essentiellement des caractéristiques quantiques des deux états. On dit que les deux états sont en résonance, comme deux cordes ou deux antennes accordées à la même fréquence. La molécule ayant acquis, par absorption, l'énergie nécessaire, oscille pour ainsi dire entre les deux états correspondants, comme l'énergie d'une corde peut se transférer par résonance à l'autre. Mais contrairement au cas classique, dès que l'état instable est atteint, la rupture s'ensuit et généralement le retour vers l'état stable n'est plus possible.

On peut montrer que l'absorption dans ces conditions élargit les raies du spectre et leur donne un caractère diffus, ce qui explique l'aspect essentiel de la prédissociation, reconnu par V. Henri.

Je ne peux pas entrer ici dans les détails de ce phénomène. Si j'en ai esquissé les grandes lignes, c'est pour mettre mieux en évidence le caractère d'avant-garde de la découverte, dont l'interprétation ne pouvait pas se faire à une époque où les bases mêmes de la mécanique quantique n'étaient pas encore connues.

Ce qui importe aujourd'hui surtout, c'est de faire clairement ressortir l'œuvre créatrice d'un grand savant qui a su reconnaître l'importance d'un phénomène qu'il avait distingué dans la brume encore épaisse qui l'entourait, qui sut en dégager les lignes essentielles et préparer ainsi la voie à ses collègues plus jeunes. Le nombre de savants capables d'un même succès diminue sans doute par suite de la spécialisation toujours plus poussée. Mais une autre raison agit peut-être dans le même sens. La science d'aujourd'hui s'adresse trop souvent davantage à la connaissance qu'à l'imagination, plutôt au calcul qu'à l'intuition. L'œuvre de V. Henri nous rappelle cependant qu'en science, comme en art, l'intuition reste toujours à la base de toute activité vraiment créatrice.

LA CINÉTIQUE CHIMIQUE DANS L'ŒUVRE SCIENTIFIQUE DE V. HENRI

par M. le Professeur Maurice LETORT

(Directeur de l'Ecole nationale supérieure des Industries chimiques de Nancy

---

La cinétique chimique au sens moderne du terme, c'est-à-dire la science des mécanismes et vitesses de réaction, a été une préoccupation dominante et une constante source d'inspiration de la pensée scientifique du Professeur Victor Henri. Nous la trouvons en première place d'un bout à l'autre de son œuvre.

Dès son premier grand travail, au début de ce siècle, il utilise de façon essentielle des arguments cinétiques pour établir la théorie des réactions diastasiques. M. le Professeur René Wurmser nous en parlera dans quelques instants. Je note donc seulement ici cette première manifestation d'une tendance qui ne se démentira pas.

Puis, de 1912 à 1930 environ, Victor Henri apporte une contribution considérable à la photochimie, chapitre essentiel de la cinétique chimique. Il aura été des quelques pionniers qui, de leur esprit et de leurs mains, ont construit cette science nouvelle.

Quelle est l'origine de cette orientation ? Ceux qui ont connu Victor Henri à cette époque de sa carrière pourraient le dire mieux que moi. Pour ma part, ayant souvent entendu mon Maître nous parler du laboratoire du Professeur Dastre à la Sorbonne et des problèmes qu'on y débattait, je me suis fait l'idée que ces travaux trouvent leur source lointaine dans l'étude, qui passionnait au début de ce siècle, de l'influence bactéricide des rayonnements. Quoi qu'il en soit, obstinément et rapidement conduites, ces recherches allaient mener Victor Henri à l'une des plus importantes découvertes de la physique moléculaire, celle du phénomène de prédissociation des molécules.

L'œuvre photochimique de Victor Henri se trouve résumée, pour l'essentiel, dans un mémoire fondamental de V. Henri et R. Wurmser au *Journal de Physique et du Radium* de 1927. C'est pour l'époque une somme des connaissances dans ce domaine.

De 1912 à 1914 à Paris puis, après l'interruption de la première grande guerre mondiale, à partir de 1919 à Zürich, Victor Henri et ses nombreux élèves se consacrent presque complètement à l'étude systématique de l'influence de la lumière sur la nature chimique des corps.

En 1912, ce champ de recherches était, peut-on dire, vierge. On ne possédait que des observations éparses, certaines fort anciennes, et les lois empiriques de Grotthus (1820) et Draper (1845) et de Bunsen et Roscoe (1862). Mais c'est l'année où Einstein, précisant de premières considérations de Stark, propose dans les *Annalen der Physik* le « principe de l'équivalence photochimique » suivant lequel, comme vous le savez, un photon ne pourrait décomposer qu'une seule et unique molécule. Il était de la plus haute importance de soumettre au contrôle de l'expérience cette conception théorique qui, pour la première fois, permettait d'aborder de façon rationnelle l'étude du rôle chimique de la lumière.

Parallèlement à Warburg, puis bientôt à Bodenstein en Allemagne, Victor Henri et ses élèves entreprennent à Paris cette vérification. Dans une longue série d'études, ils comparent le nombre de quanta absorbés au nombre de molécules qui réagissent. Ces expériences sont, on le sait, fort délicates. La photolyse, aussi bien en phase gazeuse qu'en phase liquide, de nombreux corps minéraux (H_2O_2, HCl, NH_3, CO_2) ou organiques (aldéhydes, cétones, acides) est étudiée.

A première vue, les résultats obtenus sont décevants. Non seulement les rendements quantiques varient considérablement avec la longueur d'onde utilisée, mais ils ne sont jamais égaux à l'unité comme le voudrait le principe d'Einstein. D'après les travaux de l'Ecole de Victor Henri, ils varient de 0,25 environ pour l'assimilation chlorophylienne à plusieurs centaines. De fait, comme nous le comprenons bien maintenant, ce désaccord n'est qu'apparent. Le principe de l'équivalence photochimique traite de l'acte photochimique élémentaire qu'il est impossible d'isoler des effets secondaires auxquels il donne généralement lieu. Les rendements quantiques mesurés traduisent la complexité de la réaction. En particulier, les rendements quantiques très élevés sont l'indice d'un mécanisme réactionnel en chaînes.

Il est remarquable qu'environ à la même époque, Victor Henri et René Wurmser découvrent une seconde manifestation essentielle du mécanisme en chaînes. Ils observent que de très petites quantités de « poisons » (sublimé, cyanure de potassium, iode, hydrogène sulfuré, hyposulfite de sodium) peuvent diminuer la vitesse de réaction dans des proportions considérables, sans avoir toutefois d'effet sensible sur l'absorption lumineuse. Je fais ici allusion à une note aux *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* de 1913, intitulée : « La photo-catalyse négative de l'eau oxygénée » où les auteurs décrivent ce que nous appelons maintenant l'influence des inhibiteurs de réaction.

Ainsi, dès ces premiers pas dans le domaine de la photochimie, deux critères fondamentaux des réactions en chaînes se trouvent expérimentalement établis.

Mais ce sera l'étude systématique de l'influence de la longueur d'onde sur l'activité chimique du rayonnement qui va conduire Victor Henri vers le problème essentiel : celui de la cause fondamentale de l'activation photochimique.

Dès 1913, trois théories sont en présence qui — on le voit bien maintenant — contiennent chacune une part de vérité. Pour Victor Henri et Wurmser, le photon est absorbé par la molécule à laquelle il confère une énergie supplémentaire et qu'il porte en conséquence, à un état de haute réactivité. Cependant, Warburg attribue cette activité à des valences libres car il suppose, du moins dans la décomposition photochimique des acides chlorhydrique et bromhydrique, que la molécule est dissociée en atomes par le photon incident. Bodenstein, pour sa part, attribue l'origine de la photosynthèse de HCl à l'ionisation de la molécule de chlore sous l'effet de la lumière absorbée.

Comme on le sait, ces premières interprétations des deux auteurs allemands devaient ouvrir la voie à la célèbre théorie que Nernst a proposé en 1916 de la photosynthèse du gaz chlorhydrique. De façon plus générale, James Franck devait faire expérimentalement la preuve, en 1925, de la dissociation directe ou indirecte, des molécules diatomiques. Ainsi se trouvait définitivement établi l'un des mécanismes photochimiques fondamentaux.

C'est le grand mérite de Victor Henri que d'avoir découvert le second de ces mécanismes. Poursuivant son idée première que la molécule absorbe le photon incident sans être nécessairement pour cela dissociée immédiatement, il remarque l'existence, dans le spectre d'absorption de nombreux corps, de bandes floues qu'il décrit, dans sa note fondamentale de 1923 aux *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, comme relevant d'une quantification double par opposition au cas normal de la quantification triple. Le fait essentiel du phénomène qu'il devait appeler plus tard « prédissociation moléculaire » était découvert.

Dans les années suivantes, avec de nombreux collaborateurs (Almasy, Harris, de Hemptinne, Howell, Schou, Smith), Victor Henri montre, par l'étude systématique des spectres d'une longue série de corps, que ce phénomène qu'on pouvait considérer comme exceptionnel est, en fait, très général. Il n'est pas l'apanage des seules molécules polyatomiques qu'il avait d'abord examinées ; il montre, dans d'importantes études sur SO_2 et la vapeur de soufre (molécule S_2), que les molécules les plus simples possèdent également des bandes de prédissociation dans leur spectre d'absorption.

D'autre part, avec Smith et de Hemptinne, il montre que les longueurs d'onde qui correspondent à ces bandes diffuses sont douées d'une grande activité chimique. La preuve était ainsi faite qu'une longueur d'onde est capable de provoquer la réaction chimique sans posséder cependant l'énergie suffisante pour dissocier la molécule conformément au mécanisme de J. Franck.

Les deux caractères fondamentaux de la photoactivation par prédissociation étaient donc clairement établis. Pour le reste, M. le Dr Boris Rosen, auquel on doit de belles recherches personnelles sur la prédissociation de la molécule S_2, nous a dit tout à l'heure comment la découverte expérimentale de Victor Henri allait peu à peu être interprétée par les théoriciens.

Ces travaux, dont je ne retiens ici que ceux qui intéressent la cinétique chimique ont occupé Victor Henri jusqu'à son départ de Zürich en 1930. Quittant l'Université, il va se fixer à Berre-l'Etang, près de Marseille où une importante compagnie s'apprêtait à participer à l'essor que la nouvelle législation de 1928 sur l'importation du pétrole devait donner à l'industrie pétrolière française. Le projet était formé qu'on y fonde un grand institut de recherches appliquées à l'industrie du pétrole.

L'importante conférence que Victor Henri donne à Paris, le 5 décembre 1930, sous la présidence de son vieil ami le Professeur Georges Urbain, définit le sens qu'il se propose d'imprimer aux travaux qui l'attendent. Cette conférence qui traite des « Bases scientifiques du cracking et de l'hydrogénation des huiles minérales » a été reproduite dans la *Revue pétrolifère*. Son titre suffit à dire que Victor Henri n'entend pas rompre avec les recherches fondamentales ; bien au contraire ; pour lui la recherche fondamentale doit constituer l'assise d'une étude rationnelle des grands problèmes industriels. On sait tout le profit que l'industrie pétrolière américaine a su tirer d'une telle conception.

De fait, la crise industrielle qui a sévi à ce moment et sans doute aussi la raison que les industriels français étaient, à cette époque, mal préparés à comprendre les ressources de la recherche, devaient faire échouer ce beau projet. En janvier 1932, Victor HENRI réintègre l'Université et va occuper à Liége la chaire de Chimie Physique que cette Université fonde à son intention.

Ce changement d'orientation dans sa carrière amène Victor HENRI à se pencher sur l'autre grand aspect de la cinétique chimique, celui de l'activation « thermique ». On ne peut plus penser, en effet, que le rayonnement est toujours la raison première de la réaction chimique. Beaucoup plus communément, c'est l'agitation thermique des molécules qui détermine la réaction. Victor HENRI aura eu le mérite de sentir l'importance de ce problème, de s'en informer, d'en discuter et, par ses enseignements, de lancer dans cette voie de jeunes chercheurs. J'ai fait partie de ceux-ci.

Les premiers travaux, vers 1926, d'HINSHELWOOD à Oxford sur la pyrolyse des vapeurs organiques étaient encore récents. Ils marquent, semble-t-il, une ère nouvelle de la cinétique chimique. Leur but était de confronter à l'expérience la théorie que LINDEMANN avait proposée, quelques années auparavant, d'une vieille énigme, celle du processus monomoléculaire. Il était dans la nature des choses que Victor HENRI s'intéressât particulièrement à cette question. Cette réaction spontanée de la molécule, apparemment indépendante du nombre de chocs, n'avait-elle pas quelque analogie dans son mécanisme avec celui de la prédissociation ?

Quoi qu'il en soit, les premiers résultats d'HINSHELWOOD, du fait même de leur importance, méritaient d'être confirmés. Ils posaient d'ailleurs d'autres questions. C'est l'origine de mes recherches sur le mécanisme de décomposition thermique des vapeurs organiques et plus particulièrement de l'acétaldéhyde. Vingt ans plus tard, maintenant à Nancy, elles continuent d'occuper quelques chercheurs de mon laboratoire.

***

Ainsi, d'un bout à l'autre de sa carrière, nous voyons que la cinétique chimique a été l'une des trames fondamentales de l'œuvre scientifique de Victor HENRI.

Pour qui le connaissait, je crois qu'il est facile de comprendre l'attrait que cette discipline n'a cessé d'exercer sur lui. Pour ma part, si je puis me risquer à un essai psychologique, je verrais à cette inclination deux raisons essentielles.

D'une curiosité passionnée, Victor HENRI ne pouvait rester indifférent à ce qui a constitué pendant toute la première moitié de ce siècle la dernière grande lacune de la chimie générale.

Cette curiosité toujours en éveil, fraîche comme celle d'un enfant, féconde comme celle d'un Maître, était un trait essentiel du caractère de Victor HENRI. Ses amis et ses élèves en ont eu mille exemples, dans ses cours, dans ses conversations, dans ses gestes de chaque jour. Combien de fois, pour ma part, ne l'ai-je pas vu revenir au laboratoire dans la nuit ou au milieu des plus radieuses journées de vacances pour revoir un spectre ou s'enquérir d'une expérience en cours !

Seconde raison pour que Victor HENRI se soit spécialement passionné de la science du mouvement chimique, de ce qu'il a appelé lui-même du nom évocateur de « physiologue de la chimie » : Victor HENRI était le mouvement et l'appétit de vie faits homme.

Ce n'est pas par hasard qu'au début de ce siècle, en même temps que Jean PERRIN, il étudie le mouvement brownien et le suit par cinématographie. Toute l'orbe de sa carrière n'est-elle pas une sorte d'hymne au mouvement ? Carrière qui part de la psychologie expérimentale pour aller, d'étapes en étapes, jusqu'à l'autre pôle du monde de la science, la physique moléculaire.

Et cette vaste étendue n'est pas parcourue superficiellement. Sans doute, les esprits chagrins peuvent trouver dans cette œuvre extrêmement abondante des impropriétés, des inexactitudes, voire d'authentiques erreurs. Mais peut-on demander au pionnier d'être toujours tiré à quatre épingles ? Est-il question pour lui de ratisser les allées d'un jardin bien peigné lorsqu'il s'agit de découvrir de vastes espaces ? Car Victor HENRI a la marque du grand esprit qui est d'aller à l'essentiel.

Ce n'est pas versatilité ou seulement impatience qui le pousse ainsi d'une science à l'autre tout au long de sa carrière, mais l'impérieuse nécessité qu'il ressent d'aller toujours plus profond et plus loin, de gagner du complexe vers le simple, en un mot de connaître et de comprendre.

Enfin, si vous voulez bien me permettre cette comparaison qui vient tout naturellement à l'esprit et que j'emprunte au vocabulaire de la cinétique chimique, Victor HENRI a été un merveilleux catalyseur, celui qui délie, celui qui « réveille les affinités assoupies » comme Georges URBAIN aimait à dire de ces corps. Beaucoup avec moi lui en seront toujours reconnaissants. M. MAGAT ne vient-il pas de me signaler que la biographie officielle de LEBEDEV, créateur du caoutchouc synthétique russe, insiste

sur l'impulsion que celui-ci a reçu de Victor HENRI dont il a été l'élève vers 1911.

Bousculant les hiérarchies académiques, les cadres administratifs, les frontières de la géographie et de l'esprit, la science, dans le laboratoire de Victor HENRI, était frémissante de vie. Victor HENRI avait tout vu, avait tout lu, en français, en anglais, en allemand et en russe. Il connaissait tous ses pairs, les Grands de la science, et tous le connaissaient. Avec lui, les textes les plus arides devenaient paroles et gestes sous nos yeux et il n'était pas besoin d'emplois du temps ni de notes de service pour que le laboratoire soit plein, toute l'année, de jour et bien souvent de nuit, de travailleurs, d'échanges et de discussions créatrices. C'était sans doute un peu désordre et anarchie, mais comme il en est d'une source vive. Pour ma part, qui ai vécu cinq années dans l'intimité de Victor HENRI, j'ai connu là, avec de durs moments (car la recherche et les conditions de la recherche ne vont pas sans angoisse pour un jeune) des heures magnifiques et pleines qui m'ont sans doute profondément marqué.

Généreux jusqu'à la prodigalité, inlassable, débordant de vie et de curiosité, passionné de recherches, Victor HENRI a été un créateur. Notre pays peut être fier de son œuvre.

LA STRUCTURE MOLÉCULAIRE

par M. le Professeur DUCHESNE

(Institut d'Astrophysique - Liége)

Je suis heureux d'avoir l'opportunité de prendre la parole en cette circonstance où l'on évoque le souvenir du maître disparu. Sans doute, étant l'un des derniers élèves de V. Henri, n'ai-je pas eu le privilège de vivre la genèse de la plupart de ses importantes contributions à la science. Et pourtant, en me préparant à vous rappeler son œuvre dans le domaine des relations entre la structure moléculaire et la spectroscopie, je n'ai pas éprouvé, de ce fait, le sentiment d'une tâche trop ardue. C'est que sa signification et sa beauté jaillissent bien plus de sa cohérence et de son unité, que de chacune des analyses centrées sur des questions particulières. Rien n'aurait donc servi d'avoir plus d'information sur la naissance de tel travail ancien, puisque c'est dans la perspective générale qu'on saisit le mieux comment opérait la puissance synthétique de l'auteur et qu'on découvre la joie d'un examen rétrospectif. L'œuvre de V. Henri ne se dissocie donc pas, elle est tout entière coordonnée, continuellement intégrée autour d'une même arène centrale : le mécanisme des réactions chimiques tel qu'il se révèle par la spectroscopie. Il faut renoncer à la comprendre vraiment si on ne la regarde pas comme le déroulement d'un vaste programme qui, sans cesse, dépasse le présent et empiète sur le futur. Et c'est pourquoi je ne me suis pas senti déconcerté en la découvrant plus tard, dans sa totalité et dans son harmonie. M. Rosen vous a parlé des travaux sur la prédissociation, M. Letort a évoqué ceux de la cinétique chimique et M. Wurmser exposera la théorie des enzymes. Le sujet qui m'est dévolu, structure moléculaire et spectroscopie, est le commun dénominateur de ces différents domaines. Quel était donc, pour V. Henri, le contenu du concept de structure moléculaire, disons en 1925. Je choisis cette date parce qu'en ce moment l'œuvre a déjà pris une ampleur très considérable et parce que V. Henri lui-même l'avait choisie, à la veille de la grande révolution imprimée par les travaux de Heitler et London, pour faire le point de la situation dans une remarquable monographie intitulée « Structure des molecules ».

En 1925, on ne savait encore que très peu de choses sur les distances interatomiques des molécules à l'état gazeux et à l'état solide, et il fallut attendre quatre années pour qu'il soit possible de déterminer les distances interatomiques d'un grand nombre de molécules organiques, grâce au développement de la technique de diffraction électronique, et, par conséquent, de découvrir toute une série de relations structurales de grande portée. Du point de vue théorique, le support essentiel était le mémoire de G. N. Lewis qui, en 1916, établissait pour la première fois l'origine électronique de l'affinité et distinguait deux espèces de valence : la covalence et l'électrovalence. V. Henri ne s'engage cependant pas dans cette voie qui lui paraît encore trop spéculative et il manifeste l'étonnante prescience qui le caractérise dans ses considérations au sujet du benzène, dont la structure le préoccupe tout naturellement : « Les formules polaires, les représentations électroniques des valences sont encore trop vagues, écrit-il, nous devons suivre une marche différente si nous voulons établir une théorie du benzène qui n'ait pas ce caractère d'arbitraire que présentent toutes les théories actuelles ».

Néanmoins, il propose astucieusement un modèle moléculaire nouveau, non seulement pour le benzène, mais aussi pour l'ammoniac et le méthane : selon lui, le benzène serait spatial, l'ammoniac serait plan et dissymétrique, le méthane serait un tétraèdre irrégulier. C'est pour conformer les molécules à certaines données expérimentales de l'époque, données révisées ultérieurement, qu'il n'a pas hésité à rejeter des modèles que des spéculations plus anciennes avaient justement imposés. V. Henri n'a jamais craint l'erreur et celles que je viens de signaler me paraissent instructives à un double égard : elles témoignent de l'extrême disponibilité de son esprit envers toute nouveauté physique et de sa réticence instinctive envers ce qui peut lui paraître spéculatif et peut-être trop simple. Mais bientôt il calcule, à partir de théories encore très grossières des spectres infrarouges et électroniques, les moments d'inertie, c'est-à-dire les distances interatomiques, caractérisant plusieurs molécules, HCl, CO, NO, C_6H_6. C'est ainsi qu'il rapproche la distance carbone-carbone du benzène des distances correspondantes obtenues antérieurement pour le diamant et pour le graphite. Rapprochement bien remarquable à l'époque, et dont la signification profonde n'a pu

être établie que plus tard lorsque les distances interatomiques en cause ont pu être évaluées avec plus de précision. C'est dans la même ligne de pensée qu'il estime aussi, pour plusieurs molécules, l'accroissement de distance moyenne entre les atomes en fonction du nombre quantique de vibration, d'une part, et de l'état électronique, d'autre part. Nous saisissons que le concept de structure moléculaire englobe, dès 1925, à la fois les aspects statique et dynamique. C'est donc la totalité de la molécule qui est le pôle attractif de V. HENRI et c'est à cette totalité qu'il s'est attaqué. Toutefois, il est incontestable que c'est dans la dynamique que cet esprit mobile, nuancé, impétueux a réussi le meilleur de ses créations. En fait, V. HENRI a rapidement quitté les sentiers battus de la statique dans lesquels il étouffe et auxquels il ne voit pas d'issue. Dès avant 1920, il avait pris le large vers son propre monde, où son génie créateur s'est mû avec une incomparable aisance : alors que tous les spectroscopistes étudient encore les atomes et les molécules diatomiques, il s'est lancé seul dans l'observation et l'analyse des spectres d'absorption des molécules polyatomiques. On voit défiler jusque vers 1930, l'étude de l'acétaldéhyde, du phosgène, du thiophosgène, du benzène et de ses derivés, du naphtalène ; puis pendant la période de 1930 à 1939, ce sont la pyridine, les picolines, la méthylamine, l'aniline, etc.. Il observe les spectres de substances gazeuses, liquides et en solution, et au sujet de ce dernier état, qu'il n'a cependant pas spécialement examiné, il fait des remarques subtiles annonçant déjà les recherches actuelles sur les interactions entre le solvant et le corps dissous. Dans toutes ses recherches, V. HENRI suit une même voie : il réduit le spectre en ses différents systèmes de bandes sans s'acharner sur aucun ; c'est l'ensemble qui le séduit, c'est l'évolution du caractère des bandes et de leur intensité, ce sont les positions énergétiques des différents états excités, les types de vibration qui leur sont associés. Au-delà des analogies internes entre systèmes appartenant à une même molécule, il considère les analogies externes entre molécules structuralement apparentées. Tout est unité, tout est harmonie ; c'est son *credo*.

A l'époque où V. HENRI a commencé le travail de défrichement spectroscopique des molécules polyatomiques, le problème théorique des modes normaux de vibration est loin d'être complètement élucidé et c'est seulement en 1934 que la molécule de benzène, par exemple, est réduite en ses modes fondamentaux. Et pourtant, en dépit de l'absence de support théorique, beaucoup de ses identifications sont restées valables. Quelle était donc la signification générale de ces recherches ? L'un de ses intérêts prédominants porte sur la détermination des types de vibration associés aux états électroniques normaux et excités. Grâce à une intuition largement anticipée, bien avant que l'incidence de tels travaux sur l'identification de la nature des transitions électroniques n'ait été révélée par HERZBERG et TELLER, en 1933, V. HENRI a exploré ce vaste domaine et a préparé toute la base, fondée sur l'observation, de la future théorie. Ses recherches sur l'intensité des spectres sont aussi d'une grande importance, en relation avec le caractère permis ou interdit des transitions électroniques.

L'une des plus belles analyses spectroscopiques effectuées par V. HENRI est relative à son étude de la molécule de pyridine dont il avait pressenti l'importance dès 1935 et qu'il avait songé à rapprocher des picolines, qui en sont les dérivés méthylés, sans pouvoir cependant pousser à fond l'étude de ces dernières. Ces travaux ont été repris par toute une série d'auteurs et il y a quelques mois à peine une interprétation plus complète de la pyridine est sortie d'une comparaison avec les picolines dans la voie indiquée par V. HENRI : on a découvert la nature des transitions électroniques observées et le type des électrons excités. Ce sont là des problèmes parmi les plus importants et les plus difficiles de la spectroscopie moléculaire. En raison du caractère anticipatif de ses travaux, V. HENRI n'a pas pu exploiter lui-même à fond ses résultats spectroscopiques ; comme nous venons de le voir d'après un exemple choisi parmi tant d'autres, il a laissé ce soin aux plus jeunes générations qui, disposant de tout l'appareil de la mécanique ondulatoire, essaient aujourd'hui de calculer la position des niveaux électroniques excités, les probabilités de transition entre ces niveaux, les propriétés des orbitales moléculaires. Cet aspect de l'œuvre du pionnier est très loin d'être épuisé, bien que ce soient précisément les molécules dont il a révélé l'importance, qui ont généralement offert le plus de prise à l'analyse théorique. Aujourd'hui, quand nous regardons un spectre, nous lui trouvons une complexité que ne pouvait voir V. HENRI surtout dès le début de ses études. Nous nous sentons parfois désorientés devant l'effort d'analyse en perspective et notre joie réside dans notre sentiment qu'un progrès a néanmoins été fait dans la maniere de poser les problèmes. Mais la vision synthétique de V. HENRI nous manque ; l'observateur extrêmement pénétrant qu'il etait aurait sans doute à nouveau réussi à découvrir le simple dans le complexe.

Je voudrais me permettre maintenant de vous rapporter un souvenir personnel. En me proposant un sujet de thèse vers 1936, V. HENRI me dit qu'il m'avait réservé un très beau sujet — c'était le spectre du thiophosgène que j'étudie encore aujourd'hui — à la condition que je fusse bien au courant

des mathématiques. Impressionné par cette restriction, je répondis à mon maître que je n'étais très introduit, ni en algèbre supérieure, ni en théorie des groupes. J'appris que V. Henri désirait uniquement savoir si j'était capable de faire correctement des multiplications et des divisions. J'avoue que cette exigence, apparemment bénigne, m'avait plutôt inquiété car c'était manifestement moins de connaissance que de finesse qu'il réclamait. Cette réflexion éclaire, je pense, toute l'attitude personnelle du savant qui n'a cessé d'explorer des régions vierges et les a éclairées de ses intuitions et de son génie, sans aller jusqu'à une formulation mathématique des phénomènes. C'est dans le choix des faits que l'art de V. Henri s'est le mieux exprimé et c'est par là et par l'originalité de ses idées qu'il a largement diffusées parmi de très nombreux élèves, que son influence s'est surtout exercée.

En 1937, déjà V. Henri s'est lancé dans l'étude des spectres de molécules plus complexes et, cette fois, d'intérêt biochimique. Il oriente certains de ses collaborateurs vers les vitamines, les hormones, les substances dites cancérigènes et ils réunissent sur ces sujets une documentation spectroscopique impressionnante. Dans certains cas, ils s'efforcent de rattacher le spectre et la réactivité chimique dans une direction qui s'est depuis montrée féconde. En examinant aujourd'hui leurs enregistrements qui, incidemment, représentent également des substances dites antimitotiques, et en constatant que le degré de complexité spectrale décroît lorsque la complexité de la molécule s'accroît, j'ai acquis le sentiment que les premiers rapprochements entrevus par V. Henri et ses élèves ont probablement une signification structurale profonde, qui pourrait bien se dégager clairement dans un proche avenir. Et ainsi V. Henri a opéré un vaste cycle ; il est parti de la biologie et il y est revenu en marquant ses nouveaux travaux d'une forte empreinte, après avoir franchi avec un rare succès l'espace de la chimie et de la physique moléculaire.

Certes, je n'ai fait qu'évoquer trop brièvement quelques aspects de cette œuvre immense. Il eut été possible de vous parler de toute une série de questions que V. Henri a soulevées parmi les premiers, et qui n'ont pas évolué depuis, en dépit de leur importance. Puis-je citer à cet égard ses études de l'effet isotope dans les molécules polyatomiques qui ont reçu un premier développement remarquable. Il s'agit de la molécule de phosgène dont les bandes d'absorption dans la région de 2.900 A se réduisent selon Henri et Howell à trois composantes dues aux trois molécules isotopiques Cl 35-35, Cl 35-37 et Cl 37-37. Pour vérifier ce point de vue W. Kuhn, un élève de V. Henri, a réussi, en 1933, à photodissocier le phosgène en faisant usage d'une longueur d'onde correspondant très exactement à celle d'une des composantes isotopiques Cl 35 Cl 35. De cette façon, il aurait obtenu du chlore enrichi en chlore léger par voie photochimique. De telles études devraient être reprises et confirmées : elles contiennent peut-être le germe de très beaux développements. Mais bref, la jonction biologique qui s'est établie communique à l'œuvre tout son sens et son exceptionnelle beauté. Et c'est pourquoi cette œuvre, produit d'une personnalité si puissante, si laborieuse, si attachante, dont il nous est impossible de séparer Mme V. Henri, se maintient indissociable et éclatante comme le vivant exemple d'une vaste synthèse et comme une source de méditation pour notre génération et celles qui nous suivent.

LA THÉORIE DES ENZYMES

par M. le Professeur R. WURMSER
(Faculté des Sciences de Paris)

Nous venons d'entendre rappeler la contribution que Victor HENRI a apportée au développement de la chimie physique, ses découvertes et celles qu'il a suscitées. Dans un moment, sa vie sera évoquée par un de ses plus anciens amis. Mon rôle est de dire quelques mots sur son œuvre de biologiste, et même sur une partie seulement de cette œuvre. Cependant, je ne puis renoncer à l'opportunité qui m'est donnée aujourd'hui de manifester toute l'affection que j'ai eue pour lui et de dire combien je lui dois personnellement. Parmi les leçons que j'ai reçues de lui, les moindres ne sont pas son enthousiasme incomparable et aussi le spectacle d'une vie sans conformisme à qui la passion de la science a donné jusqu'aux derniers jours sa véritable unité.

Lorsqu'en 1911 j'entrai dans le laboratoire de physiologie générale de la Sorbonne, dont DASTRE était le directeur, Victor HENRI en était l'incontestable animateur. Il dirigeait une dizaine d'élèves, mais nombre de chercheurs appartenant à d'autres laboratoires venaient vers lui, profitaient de ses conseils et des suggestions qu'il répandait généreusement. Victor HENRI consacrait à ces discussions beaucoup de temps qu'il rattrapait la nuit venue. Il n'était pas rare que nous travaillions entre 10 heures du soir et 4 heures du matin. Tout cela, pour l'apprenti que j'étais, constituait un excellent dressage.

Il y avait aussi les cours. Victor HENRI était un professeur merveilleux. Léon BRILLOUIN, dans l'hommage qu'il a écrit pour le livre que nos amis belges ont dédié à la mémoire de HENRI, a dit justement que ses leçons lui faisaient souvent penser aux pages classiques de la littérature scientifique, aux exposés de Claude BERNARD, ou aux déductions de PASTEUR. Pour ma part, je crois que le prestige de Victor HENRI comme professeur tenait à son optimisme, à son inépuisable confiance dans la science, pour tout dire, à sa persistante jeunesse. Il en résultait que son enseignement était très peu critique mais étonnamment constructif et d'une vraie beauté.

Si grande qu'ait été l'influence de Victor HENRI sur son entourage, elle donne une idée incomplète du prestige qu'aurait pu avoir la biophysique dans notre pays. Il n'a pas tenu à lui que se développe en France, bien avant qu'ailleurs, la biologie quantitative. Tous les chapitres de l'actuelle biophysique étaient déjà traités, très souvent avec la vision exacte de ce qu'ils sont devenus plus tard, dans ce cours que HENRI faisait bénévolement. Mais pour avoir son plein effet, il eût fallu que cet enseignement fut intégré dans les cadres réguliers de la Faculté, ce qui, malgré les efforts de DASTRE, ne fut pas obtenu.

Victor HENRI a effectué lui-même ou dirigé jusqu'en 1914 de très nombreuses recherches biologiques : étude des colloïdes, action des rayons ultraviolets sur les organismes, utilisation des spectres d'absorption en biochimie. Parmi ces recherches, il en est beaucoup où se révèle ce qu'il y avait de précurseur chez HENRI. Je n'en citerai qu'une parce quelle est perdue dans une petite note donnée en 1905 à la Société de Biologie.

HENRI y étudie la vitesse d'hémolyse des hématies en présence d'hémolysine. Tout d'abord, il montre qu'une certaine quantité de sérum n'est capable d'hémolyser qu'une quantité bien déterminée d'hématies, différence tout à fait essentielle avec l'action des enzymes et contraire à ce que l'on croyait communément. En désaccord avec ARRHENIUS et MADSEN, il montre en outre que la vitesse d'hémolyse suit une loi logarithmique. Cet aspect monomoléculaire de l'action de l'hémolysine est en fait la première donnée que l'on ait apportée à la théorie des chocs. Les courbes exponentielles d'endommagement ainsi obtenues sur des cellules ou des organismes unicellulaires, par exemple des bactéries, suggèrent que l'action est due à un simple événement et non à un effet cumulatif de changements chimiques. On connaît le développement de ces recherches et les informations qu'elles sont susceptibles de donner sur les microstructures cellulaires.

L'œuvre capitale de HENRI dans le domaine biologique est sa théorie de la cinétique des enzymes. Il avait étudié expérimentalement l'inversion du saccharose par l'invertine. Le fait qu'il s'agissait d'expliquer est que, pour les solutions diluées, la vitesse d'inversion est influencée par la quantité de saccharose et que, pour les solutions plus concentrées, elle en est presque indépendante.

Victor HENRI prend comme point de départ la démonstration faite par Emil FISCHER une dizaine

d'années plus tôt, qu'entre l'action d'un enzyme et la constitution stéréochimique d'un corps sur lequel il agit, d'un substrat pour employer le vocabulaire actuel, il existe une relation très étroite. FISCHER avait conclu de ses recherches que l'enzyme forme avec le substrat une combinaison intermédiaire qui se décompose ensuite en régénérant l'enzyme. En ce qui concerne l'invertase, O'SULLIVAN et THOMSON avaient déjà trouvé qu'en présence de saccharose, elle résiste à une température qui, en son absence, l'inactive complètement, ce qui prouve l'existence d'une combinaison. Plus anciennement encore, en 1881, WURTZ avait clairement démontré qu'il se faisait une combinaison temporaire de l'enzyme et du substrat.

Pendant que HENRI étudiait expérimentalement l'inversion du saccharose, deux théories avaient été présentées simultanément par des auteurs anglais. L'une, de A. BROWN, supposait que l'enzyme forme avec une partie du saccharose une combinaison intermédiaire qui persiste un certain temps avant de se décomposer en donnant le sucre inverti et l'enzyme primitif. Mais il n'y avait pas de précision sur les vitesses relatives de ces deux stades, ce qui rendait impossible d'écrire l'équation de vitesse.

L'autre théorie, de H. BROWN et GLENDINNING, était en principe plus satisfaisante. Elle admettait que la vitesse de l'inversion dépend de la concentration du complexe et que celle-ci est réglée par la loi d'action de masse. Ce qui rend compte qualitativement du fait qu'aux grandes concentrations de substrat la vitesse d'hydrolyse est indépendante de cette concentration et qu'aux faibles concentrations de substrat, on observe une décroissance logarithmique en fonction du temps.

Cette théorie était encore fort incomplète. En particulier, elle ne tenait aucun compte de l'union possible de l'enzyme avec les produits de la réaction, en l'espèce le sucre interverti. En outre, les propriétés thermodynamiques du complexe enzyme-substrat n'y étaient pas explicitées.

HENRI a donné au contraire l'expression de la vitesse en fonction des constantes d'association de l'enzyme avec le substrat et les produits de la réaction.

La réaction d'hydrolyse procède en deux stades :

$$E + S \leftrightharpoons ES \rightarrow E + P$$

$$E + P \leftrightharpoons EP$$

Le premier est l'union réversible de l'enzyme E avec le substrat S ; K est la constante de cet équilibre. Le deuxième stade est la décomposition irréversible du complexe : k est sa constante de vitesse. En outre, le produit de la réaction P s'unit réversiblement avec l'enzyme, la constante d'équilibre correspondante étant K_p. On a alors :

$$v = k\,(ES) = \frac{k\,(E)\,(S)\,K}{1 + K\,(S) + K_p\,(P)}$$

Cette relation rend compte de la marche générale des réactions enzymatiques, c'est-à-dire l'ordre zéro aux grandes concentrations de substrat, l'ordre 1 aux faibles concentrations. Elle permet de déterminer les constantes d'équilibre et, comme HENRI l'a indiqué, de connaître, en effectuant des mesures à deux températures, les chaleurs de combinaison de l'enzyme avec ses divers substrats. Enfin, cette relation est valable pour représenter les effets de l'inhibition compétitive. Si une substance se combine réversiblement avec les groupes de l'enzyme qui s'unissent normalement au substrat, il suffit de considérer que dans l'équation de HENRI (P) représente la concentration de l'inhibiteur.

Si l'on excepte les cas de décomposition extrêmement rapide du complexe empêchant celui-ci d'atteindre sa valeur d'équilibre, la relation de HENRI rend compte de presque toutes les réactions enzymatiques et, en fait, depuis 50 ans, sert à interpréter tous les travaux sur les enzymes.

En 1913, dix ans après la publication de Victor HENRI, dont elle constituait la thèse de doctorat, MICHAELIS et MENTEN reprirent la même théorie. Au lieu de considérer la constante d'association de l'enzyme au substrat, ils exprimèrent son inverse, c'est-à-dire la constante de dissociation. Cette constante connue sous le nom de constante de MICHAELIS connut une grande fortune, si bien que la théorie de HENRI est souvent attribuée à MICHAELIS.

Il peut être intéressant de noter que dans les recherches de cette époque, HENRI ait été attiré par l'étude formelle des faits biologiques ou tout au moins par leur aspect énergétique. Dans son travail sur les enzymes éclate particulièrement cette tendance. C'est au cours de l'étude des spectres d'absorption qu'il s'est préoccupé de plus en plus des structures moléculaires, et sans doute les travaux qui les concernent ont été les plus notoires. Mais ils ne doivent pas faire oublier son œuvre de biologiste à laquelle lui-même resta toujours attaché et qui résiste au temps.

SOUVENIR de Victor HENRI

par M. le Professeur Emile F. TERROINE

Directeur du Centre National de Coordination des Etudes et Recherches sur la Nutrition et l'Alimentation

Monsieur le Président,
Madame,
Mesdames, Messieurs,

Mes collègues vous ont dit l'essentiel de l'œuvre de Victor HENRI. C'est de l'homme jeune, ardent, apôtre de conceptions neuves, entraîneur et lutteur, en proie aux débuts difficiles d'une carrière que son tempérament ne rendait pas aisée, que je voudrais vous parler. Ce sont quelques souvenirs de sa jeunesse qui n'ont pas été oubliés de ses amis de l'époque, que je voudrais rappeler.

C'est en 1901. Je suis étudiant depuis quelques mois. Nous sortons bruyamment, et quelque peu bousculés par la police, d'une réunion publique à la Salle des Sociétés Savantes, réunion au cours de laquelle nous avions exprimé notre sympathie à ceux qui luttaient en Russie contre le régime tsariste.

A quelques-uns, nous allons à « la Source », le café du boulevard Saint-Michel où les étudiants socialistes tenaient leurs assises avec Hubert LAGARDELLE qui, depuis... A côté de moi, un homme d'une dizaine d'années plus âgé, assez menu, très brun, un grand front, des yeux rayonnants d'intelligence, c'est Victor HENRI. En conversant, je lui dis la déception de mes études. Je veux être biologiste. N'ayant aucun conseil, je suis des cours où, pendant des semaines, on décrit des spicules d'éponge. J'ai envie de tout jeter par-dessus bord. HENRI me révéla à moi-même. Avec son enthousiasme si communicatif, il m'engagea dans la voie qui ne cessa plus d'être la mienne : celle d'un physiologiste convaincu que notre science ne peut connaître de progrès que par l'analyse physicochimique de plus en plus fine des processus vitaux.

Cette conception, révolutionnaire à l'époque dans notre pays, bien qu'elle ne fut rien autre que l'expression de la pensée de Claude BERNARD, c'est lui qui la propagea en France ; ce sont ses disciples, dont je m'enorgueillis d'être, qui la feront triompher dans notre pays.

Au début de ce siècle, dans ces années 1900 qu'il est aujourd'hui de bon ton de plaisanter et traiter avec quelque condescendant mépris, au lendemain de cette crise morale qui reste un magnifique titre de gloire pour notre pays, la jeunesse menait au Quartier latin une vie ardente que je n'ai jamais retrouvée dans la suite et qui s'étendait à tous les domaines, se confondant parfois : politique, scientifique, artistique, spirituel, religieux.

HENRI, toujours à l'avant-garde, était un de nos meneurs. Il sortait de son laboratoire pour aller faire des conférences à l'Ecole des Hautes Etudes Sociales, disparue depuis longtemps, et que dirigeait alors un des esprits les plus généreux et les plus nobles de l'époque, Emile DUCLAUX. A côté, nous envahissions fréquemment la boutique de PÉGUY.

HENRI avait senti la nécessité d'un groupement étroit des jeunes et, à son instigation, nous nous réunîmes tous les jours, pendant une heure environ, après le déjeuner, pour prendre le café au Soufflet, délicieusement provincial. La Sorbonne, le Collège de France, l'Institut Pasteur, le Muséum d'Histoire Naturelle s'y retrouvaient. Comment aurions-nous pu ne pas élaborer de conceptions révolutionnaires ? La table voisine était occupée par les rédacteurs de *L'Humanité*, récemment fondé par JAURÈS. Et c'était un de nos camarades, un scientifique, assistant au Collège de France, qui en assurait le secrétariat de rédaction. Plus loin, ceux qui préparaient la révolution turque et devaient renverser ABDUL-HAMID. Au-dessus, LÉNINE, TROTSKY et leurs amis. Et les conversations communes n'étaient pas rares.

Je ne puis évidemment pas donner aux jeunes le conseil de passer au café une partie de leur existence, mais je suis bien obligé de reconnaître que les cafés du Quartier latin, dans la première décade du siècle, contribuèrent grandement au progrès scientifique. Si on allait au Soufflet tous les jours, comme je l'ai dit, on se réunissait au Balzar après la Société de Biologie, au Cluny après la Philomathique, chez Lipp après la Société Chimique avec Jean PERRIN, Paul LANGEVIN. Et HENRI était toujours un des plus ardents dans les discussions dont nos sociétés actuelles, bien assagies, ne donnent plus aucune idée de l'ardeur, sinon même de la violence.

HENRI était souvent exaspéré par la génération des physiologistes que j'appellerai descendante, et dont il faut excepter notre Maître DASTRE, esprit prévoyant qui avait ouvert la voie et faisait à HENRI une confiance totale. Nombreux étaient,

dans cette génération, ceux qui refusaient la qualité de physiologiste à tous ceux qui pensaient que, pour être fructueuse, l'analyse des phénomènes vivants doit être faite dans l'esprit physico-chimique et avec les techniques de la physique et de la chimie. Par une coquetterie instinctive — car HENRI était coquet et cherchait à séduire — il voulut montrer à ces réactionnaires que, s'il était novateur, il savait aussi bien, et même mieux qu'eux, utiliser les ressources de la physiologie classique. Une expérience élégante lui permit, en effet, d'affirmer l'absence de toute spécificité de l'influx nerveux ; ayant sectionné le nerf lingual et l'hypoglosse, puis réuni le bout central de l'un avec le bout périphérique de l'autre et réciproquement, il constate un fonctionnement parfaitement normal des organes desservis, glande et muscle.

Cette conception de la physiologie, science physico-chimique comme l'avaient affirmé Cl. BERNARD, SPENCER, Auguste COMTE, n'était, à l'époque, pas reconnue dans les Facultés des sciences. Pour elles, la physiologie restait une science naturelle, quelque peu méprisée d'ailleurs des naturalistes, même parmi les plus distingués. Il fallut attendre 1930 pour qu'un choix plus judicieux de certificats permit à un étudiant en physiologie de composer sa licence en y comprenant des certificats de physique et de chimie. Une réglementation périmée fit perdre un certain temps à HENRI qui dut, sa thèse prête, préparer le certificat de botanique. J'ai rarement vu quelqu'un ayant moins d'aptitude que lui pour les sciences descriptives et la systématique. Il tenta honnêtement de s'y mettre. Dans une photographie amusante, prise au cours d'une excursion dominicale de botanique dans la forêt de Fontainebleau, et que je vous aurais montrée si tout ce que je possédais ne m'avait pas été volé au cours de l'occupation, on le voit au milieu d'un groupe d'hommes à qui les jeunes gens sérieux de l'époque n'accordaient aucun avenir. C'était lui-même, Jacques MARITAIN, Raïssa OUMANÇOVA, depuis Mme MARITAIN, Georges SCHAEFFER et moi. Je dois reconnaître que nous parlions beaucoup plus de politique ou de littérature que de botanique. Au surplus, HENRI avait pris une décision quant à la systématique ; il appelait indistinctement toutes les plantes « Ajuga reptans ». Il résulte d'ailleurs de ce vaste polymorphisme que je n'ai jamais su ce qu'était « Ajuga reptans ».

C'est au cours de ces conversations, pendant les excursions, au café après les longues journées de laboratoire qui finissaient souvent assez avant dans la nuit, que HENRI exerçait, beaucoup plus qu'il ne le pensait, une influence dont nous devions sentir l'importance dans la suite. Caractère novateur, enthousiaste, érudit qui ne se laissait pas submerger par ses connaissances ; tout en lui séduisait les jeunes travailleurs français et étrangers qui venaient à son école.

Ce sont ces conversations, ces échanges de vues qui vont directement préluder à la création de la Société de Chimie Physique et, un peu plus lointainement, à celle de la Société de Chimie Biologique.

Quand on rappelle le souvenir d'un disparu, c'est un cliché bien connu de dire que sa courtoisie, son aménité, sa bienveillance ne lui avaient valu que des amis. Pourquoi ne pas dire la vérité ? HENRI, jeune, avait peu d'amis et de nombreux ennemis.

Peu d'amis, car il n'appelait pas ainsi, comme on le fait de plus en plus, les gens qu'on a rencontrés deux fois dans une soirée ou à un déjeuner. Car il ne confondait pas l'amitié avec la camaraderie ou l'esprit de corps. Car si son amitié, une fois donnée, pouvait être enveloppante, elle ne comportait pas un lâche assentiment aux erreurs, aux défauts, aux fautes de ceux qu'il aimait et nous avons tous connu la rudesse de ses critiques.

Peu d'amis enfin car ce n'était pas à cause de ses succès que furent nouées ses amitiés les plus profondes et les plus durables, bien au contraire. La formation de combat que nous étions l'avait poussé, bien imprudemment, à poser sa candidature au Collège de France. Ce fut l'échec. Le soir même, nous dinâmes avec lui à une dizaine au Voltaire et c'est de ce soir que le tutoiement eut cours entre nous, réalisant une union plus intime. Nous nous promîmes de lutter jusqu'à ce que notre conception d'une physiologie physicochimique fut admise. Je ne dirai pas orgueilleusement que, la lutte terminée, « les plus petits étaient ducs et les plus grands étaient rois », mais la victoire était totale, et c'est aux initiatives de Victor HENRI que nous la devions.

Des ennemis, il en avait, d'abord parce qu'un démon intérieur le poussait à dire la vérité. Rien au monde ne l'eût empêché de déclarer à l'auteur d'un travail qu'il croyait mauvais, que ce travail était mauvais. C'est au Balzar, à la sortie de la Société de Biologie. Une controverse très vive se poursuit depuis quelques mois sur les conditions d'activité du suc pancréatique. Conditions que Victor HENRI et LARGUIER DES BANCELS tentaient de préciser en même temps qu'un travailleur, très distingué d'ailleurs, et plus âgé, de l'Institut Pasteur. Ce dernier lui dit : « Mais enfin, vous ne pouvez pas nier que c'est nous qui avons découvert l'action activante du calcium. — C'est exact, dit HENRI, mais tout au long de l'étude, c'est nous qui avons pensé pour vous. » Et c'était vrai.

D'autre part, aucun de ceux qui approchaient HENRI ne pouvait pas ne pas sentir qu'il avait à faire à une personnalité exceptionnelle. Comme le

disait RENAN : « Il expia, comme il convient, son incontestable supériorité ».

Mais ce qui choquait le plus, c'était son absence de conformisme dans sa vie privée comme dans sa vie intellectuelle.

Il était d'une impécuniosité rare. L'argent ne lui paraissait pas un moyen de puissance, mais de jouissance. Il lui filait entre les mains sans qu'il comptât, étant d'ailleurs d'une rare générosité. Or, notre société pardonne tout à un homme, sauf de n'avoir pas le respect de l'argent. Il sollicitait une subvention qui arrivait un an plus tard et l'utilisait alors à un objet autre que celui prévu. Quel tollé ! Que n'était-il doyen ou recteur, ou mieux encore ministre des Finances ! Il eut appelé cela un *virement*, et tout eut été parfaitement correct.

Non-conformiste en science où il semble pourtant que le non-conformisme soit à la base de tout progrès, mais où l'on trouve toujours un groupe compact défendant des conceptions périmées.

Imaginez-vous un homme qui, en 1904, déclare absurde la seule détermination d'une acidité ou d'une alcalinité par un dosage et qui insiste sur l'importance capitale, en chimie comme en biologie, de la dissociation et de la mesure de la concentration en ions H ou OH ? Comment voulez-vous qu'on accepte les ions alors qu'à la Sorbonne certains Maîtres refusent encore droit d'entrer à la théorie atomique et enseignent en équivalents. A la sortie d'une conférence organisée par HENRI, où de très belles expériences avaient été faites sur la dissociation, un de nos meilleurs analystes accorde, condescendant : « Oui, mais c'est de la chimie des petites quantités ».

Non-conformiste, et je dirai presque, par conséquent transfuge, de ces transfuges de qui notre ami Pierre AUGER me disait, il y a quelques mois, qu'ils étaient les éléments essentiels de progrès. HENRI passe de la psychologie à la physiologie, de la physiologie à la physicochimie biologique, de cette dernière à la chimie physique pure, et partout il fait œuvre de novateur. Est-ce admissible pour les gens bien classés, bien rangés, bien ordonnés et qui ne croient pas, comme Bertrand RUSSEL, qu'il « est nécessaire d'injecter une certaine dose d'anarchisme pour empêcher l'immobilité qui conduit au dépérissement » ?

Je m'excuse de m'être laissé entraîner peut-être un peu trop longuement par le rappel de ces souvenirs. Vous ne m'en voudrez pas, Madame, sachant dans quel esprit de reconnaissance je l'ai fait à l'égard de celui que nous avons perdu.

Mais je voudrais pourtant encore ajouter quelque chose en me tournant vers les jeunes, vers ceux qui n'ont pas connu HENRI ou l'ont connu tardivement. Je voudrais, inspiré par son souvenir, non leur donner un conseil — je sais que c'est la chose qui s'accepte le moins — mais leur offrir une option.

Si vous rêvez d'une carrière aisée, unie, qui, moyennant quelque effort régulier et continu, vous portera sans heurt et sans secousse, d'échelon en échelon, au faîte des honneurs tout en vous assurant la réputation d'un homme de bonne compagnie, agréable, pondéré, quelques précautions sont indispensables.

Et tout d'abord ne dites pas trop ouvertement le jugement que vous portez sur les hommes. Lors même que, par vos fonctions, vous serez appelé à juger, sachez qu'il y a des contingences qui sont de nature à modifier, non votre opinion profonde, mais celle que vous exprimerez. En un mot, souvenez-vous bien — première règle à laquelle il ne faut jamais déroger — que toute vérité n'est pas bonne à dire. Et cette règle, HENRI l'a trop souvent transgressée.

Vous êtes jeune, intelligent, très actif ; vous travaillez beaucoup et vous avez de la chance. Vous êtes naturellement porté à faire connaître vos résultats. Faites attention au rythme avec lequel vous le faites. Si vous n'espacez pas soigneusement vos publications, on ne se souciera pas toujours de rechercher si ce que vous dites est vrai ou faux, original ou banal, mais on dira bientôt que vous publiez trop vite, critique la plus hypocrite et la plus malveillante qui soit parce que, ne disant rien de précis, elle laisse tout supposer. Critique qu'on a formulée bien des fois contre HENRI, jeune, quand il posait les fondements de la cinétique des enzymes, qu'il engageait l'immunologie dans la voie des recherches physicochimiques, qu'il précisait les caractères des réactions entre colloïdes, pour ne rappeler que quelques aspects de sa remarquable activité de jeune travailleur lorsque je l'ai connu.

Après quelque hésitation que connaissent tous les jeunes, vous avez senti que vous étiez vraiment doué pour la recherche, que vous aviez du talent. Surtout ne le laissez pas voir, ce serait votre plus dangereuse erreur. Rappelez-vous ce qu'en pensait si judicieusement Jacques TOURNEBROCHE qui « savait que c'est ce qui se pardonne le moins..., que la fortune même des gens ne leur fait pas d'envieux si l'on sait qu'elle est imméritée..., que les médiocres sont tout de suite soulevés et portés par les médiocrités environnantes qui s'honorent en eux..., et qu'il y a dans le talent une insolence qui s'expie par les haines sourdes et les calomnies profondes ». Ces haines et ces calomnies, HENRI les a connues.

Mais si vous aimez la Science pour elle-même et non pas seulement pour la carrière plus ou moins honorable qu'elle vous permettra ; si vous êtes

hanté par le souci d'accroître le champ du Vrai comme le véritable artiste l'est d'étendre le domaine du Beau ; si vous voulez que, dans cette œuvre collective et continue qu'est le progrès scientifique, à cette chaîne qui s'allonge chaque jour, vos résultats apportent de nouveaux maillons, et non des scories trop abondantes dans notre production actuelle ; si vous pensez qu'il importe d'ouvrir des voies neuves et ne pas se contenter d'être un fidèle successeur ; si, enfin, vous considérez comme votre suprême récompense qu'un jour ceux que vous avez inspirés viennent, comme nous le faisons aujourd'hui à notre ami disparu, payer le tribut d'une reconnaissance émue, alors vivez comme Victor Henri.

SUR L'APPLICATION DE LA CINÉTIQUE DES RÉACTIONS A L'ÉTUDE DE LA CORROSION

par T. G. OWE BERG
Avesta (Suède)

Manuscrit reçu le 28-10-52

SOMMAIRE

L'auteur a mesuré des vitesses de dissolution des métaux dans des solutions d'acides. Les divers processus détails, qui composent le processus total de la dissolution, sont discutés. Le processus qui détermine la vitesse de dissolution dans les cas étudiés est l'adsorption des réactifs sur la surface métallique ou l'enlèvement des produits de réaction.

Le point principal de l'application de la cinétique des réactions à la corrosion est la connaissance de la vitesse de dissolution d'un métal dans un milieu corrosif. L'auteur a mesuré la vitesse de dissolution de divers métaux dans des acides divers, en particulier dans l'acide nitrique. De ces mesures qui donnent la vitesse de dissolution en fonction du temps, de la concentration de l'acide et de la température, il est possible de préciser le processus qui détermine la vitesse, au moins dans quelques cas simples.

Les détails de ces mesures ont été donnés ailleurs (1). En principe, l'éprouvette en forme d'une tôle laminée d'une épaisseur de 1 mm et d'une surface totale de 15 cm² environ est pendue dans l'acide par un fil de nylon. Le volume de l'acide est 2 litres. Pendant l'essai des échantillons d'analyse sont pris avec une pipette. On mesure la quantité de métal dissout en fonction du temps. La vitesse de dissolution est égale à la dérivée de cette fonction.

Parmi tous les métaux et tous les acides essayés, le cuivre dans l'acide nitrique est le système le plus favorable pour les raisons suivantes :

1° le cuivre peut s'obtenir très pur ;

2° le cuivre se détermine analytiquement aisément et avec une grande précision ;

3° la vitesse de dissolution de ce métal dans l'acide nitrique est indépendante du temps ;

4° les mesures se reproduisent très bien ;

5° les propriétés physicochimiques des solutions nitriques sont bien connues et, en particulier, le degré de dissociation.

Le degré de dissociation α d'après CHÉDIN (2), en fonction de la concentration pondérale, est reproduit dans la figure 1. On voit que $\alpha = 1$ à des concentrations plus faibles que 18,9 % en poids ou $c = 3{,}35\ n$.

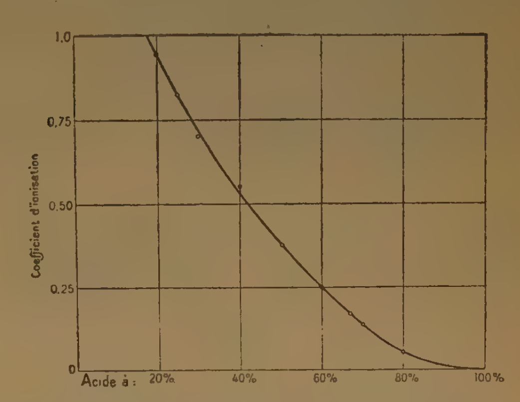


Fig. 1. — Degré de dissociation α en fonction de la concentration pondérale de l'acide nitrique d'après CHÉDIN.

La vitesse de dissolution v du cuivre est proportionnelle à la concentration $c(1 - \alpha)$ des molécules NO^3H non dissociées (fig. 2). A 21°, on trouve pour une éprouvette verticalement pendue et sans agitation (1) :

$$v = 147\ c(1 - \alpha)\ \text{mg/cm}^2h \qquad (1)$$

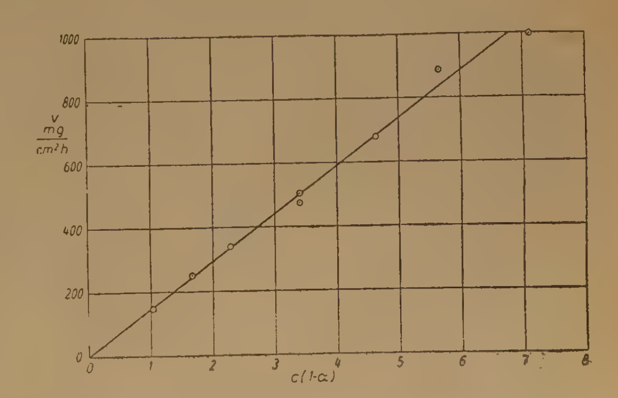


Fig. 2. — Vitesse de dissolution v du cuivre en fonction de la concentration $c(1 - \alpha)$ des molécules NO H non dissociées à 21° pour une éprouvette verticalement pendue sans agitation.

En général, le cuivre se dissout seulement dans des liquides oxydants. Il a été autrefois signalé, par Nernst, que l'action oxydante de l'acide nitrique devait être due aux molécules non dissociées. La proportionnalité exprimée par la formule (1) est donc tout à fait raisonnable.

Les valeurs expérimentales de α sont connues avec une précision beaucoup plus faible que celles de v. Pour cette raison, les valeurs de α utilisées dans la figure 2 ont été calculées à partir de la structure du liquide ([3]), mais on constate que les valeurs calculées correspondent à la moyenne des valeurs expérimentales de Chédin ([3]) et de Redlich et Biegeleisen ([4]).

Dans la figure 3, la courbe de la figure 2 est tracée avec les vitesses mesurées sous agitation ([5]). A des concentrations inférieures à $c = 7{,}16\ n$, correspondantes à $\alpha > 2/3$, on trouve $v = 0$, tandis qu'aux concentrations plus élevées, la vitesse est pratiquement indépendante de l'agitation.

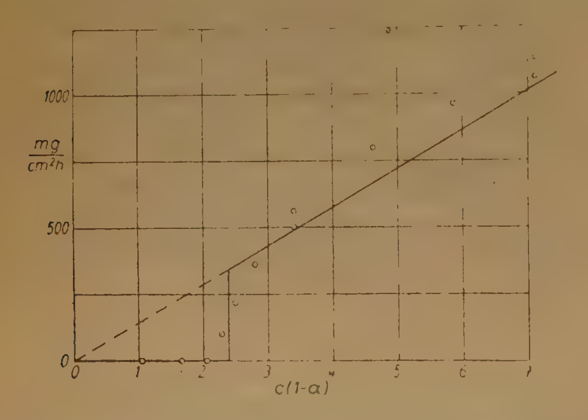


Fig. 3. — Vitesse de dissolution v du cuivre en fonction de la concentration $c(1 - \alpha)$ des molécules NO^3H non dissociées à 21° pour une éprouvette verticalement pendue avec agitation.

Pour arriver à une conclusion de ces résultats expérimentaux sur la cinétique des réactions de la dissolution, il faut considérer les divers processus détails, dont le processus total se compose.

Afin qu'une molécule puisse réagir avec le métal, il faut qu'elle soit adsorbée sur la surface du métal. Pour y arriver, il faut que la molécule soit transportée par diffusion dans le liquide vers le métal et séparée de la structure à laquelle elle participe dans le liquide. Après la réaction dans l'état adsorbé, les produits de réaction doivent être enlevés de la surface et éloignés par diffusion dans le liquide. Ces produits peuvent être des sels ou des atomes adsorbés ; par exemple, un métal tel que le fer, se dissout dans un acide, cependant que l'hydrogène s'adsorbe sur la surface. Mais dans l'acide nitrique, l'hydrogène adsorbé sur le fer est oxydé rapidement, même par les ions O^3N^-; il n'a ainsi aucune influence sur la vitesse de dissolution. C'est pourquoi, dans les cas qui nous occuperont pour commencer, nous ferons abstraction de l'hydrogène adsorbé. Dans d'autres cas, qui nous occuperont plus tard, nous verrons que l'hydrogène adsorbé joue un rôle prépondérant. Pour l'enlèvement des sels formés sur la surface du métal il faut qu'ils se dissolvent dans le liquide, soit par une réaction ionique.

Les processus individuels sont donc :

1° Diffusion.

2° Adsorption.

3° Réactions.

4° Dissolutions de produits de réaction.

5° Diffusion.

Le processus le plus lent de ces cinq processus détermine la vitesse de dissolution du métal.

Si la diffusion, soit I, soit V, était plus lente que les autres processus, l'agitation du liquide devrait avoir un grand effet sur la vitesse de dissolution. Mais nous avons trouvé, dans le cas du cuivre, que l'agitation n'en a pas, même à des concentrations et des températures élevées. Par conséquent, la diffusion ne peut pas être le processus qui détermine la vitesse de dissolution du cuivre dans l'acide nitrique. En vue de la grande vitesse de dissolution du cuivre dans l'acide nitrique et, par conséquent, de la vitesse de diffusion dans l'acide nitrique encore plus élevée, nous pouvons supposer, en général, que la diffusion ne peut déterminer la vitesse de dissolution d'un métal dans un acide que dans des cas exceptionnels.

Si la réaction dans l'état adsorbé était le processus le plus lent, en particulier plus lent que l'adsorption elle-même, la surface serait toujours complètement couverte des molécules adsorbées et la vitesse devrait être indépendante de la concentration de l'acide. Mais, même aux vitesses de dissolution les plus élevées, la vitesse de dissolution est proportionnelle à la concentration des molécules NO^3H dans la solution. Par conséquent, la réaction dans l'état adsorbé ne peut pas déterminer la vitesse de dissolution du cuivre dans l'acide nitrique. Ce résultat doit s'appliquer également à d'autres métaux dans les différents acides.

Il ne nous reste maintenant que le choix entre l'adsorption et la dissolution des produits de réactions. Le dernier processus est, en principe, une réaction ionique. Il doit donc être dépendant de la concentration des molécules dissociées. C'est le cas de la dissolution de l'aluminium dans l'acide nitrique, parce que l'aluminium se couvre d'une

couche d'alumine qui se dissout très lentement. Ce cas est illustré dans la figure 4, donnant la vitesse de dissolution en fonction de la concentration $c\alpha$ des molécules NO^3H dissociées [6]. On trouve, en effet, que v est proportionnel à $c\alpha$.

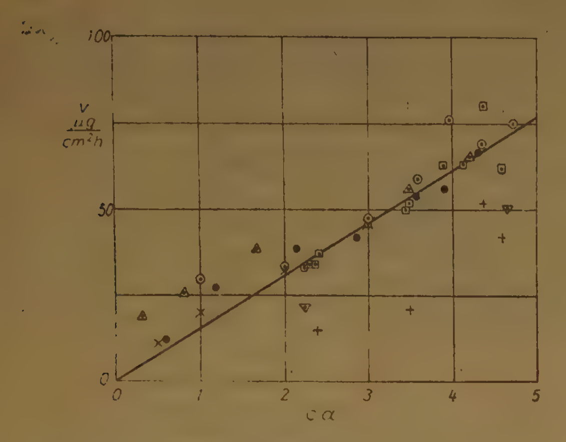


Fig. 4. — Vitesse de dissolution v de l'aluminium en fonction de la concentration $c\ \alpha$ des molécules NO^3H dissociées à 25°. × + 99,99 % Al, ⊙ ⊡ 99,3 % Al (Owe Berg), ◁ ▽ 99,3 % Al (Bohner et Buschlinger), ● 2 S-H (Balash et Verink) × ⊙ ◁ $c < 7{,}2\ n$, + ⊡ ▽ ● $c > 7{,}2\ n$.

Mais dans le cas du cuivre dans l'acide nitrique, nous avons trouvé que la vitesse de dissolution est indépendante de $c\alpha$. Par conséquent, la dissolution des produits de réaction ne peut pas déterminer la vitesse de dissolution du cuivre dans l'acide nitrique.

Il ne nous reste maintenant que l'adsorption comme processus susceptible de déterminer la vitesse de dissolution. Or, la vitesse d'adsorption est donnée par la formule bien connue :

$$v = \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}}\ c(1-\alpha)\ e^{-\frac{E-RT}{RT}} \qquad (2)$$

L'énergie d'activation E a été déterminée à partir de l'étude de la vitesse de dissolution en fonction de la température. On a trouvé E = 8,86 kcal./mol. [7]. En supposant que chaque molécule NO^3H adsorbée conduit à la dissolution d'un atome de cuivre, nous obtenons, grâce à la formule (2), une valeur de la vitesse de dissolution qui ne diffère de la valeur expérimentale que par 6 %, une concordance significative.

En somme, nous avons pu éliminer tous les processus, sauf l'adsorption, comme tout à fait incompatibles avec les résultats expérimentaux et aussi démontré que la formule théorique (2) est en bonne concordance avec la formule empirique (1).

La réaction initiale dans l'état adsorbé est probablement :

$$\left.\begin{array}{l}(NO^3H)_{ads} \rightarrow O_{ads} + NO^2H \\ Cu + O_{ads} \rightarrow CuO\end{array}\right\} \qquad (3)$$

Pour le molybdène, on trouve la même cinétique que pour le cuivre [8]. La figure 5 donne la vitesse de dissolution du molybdène dans l'acide nitrique

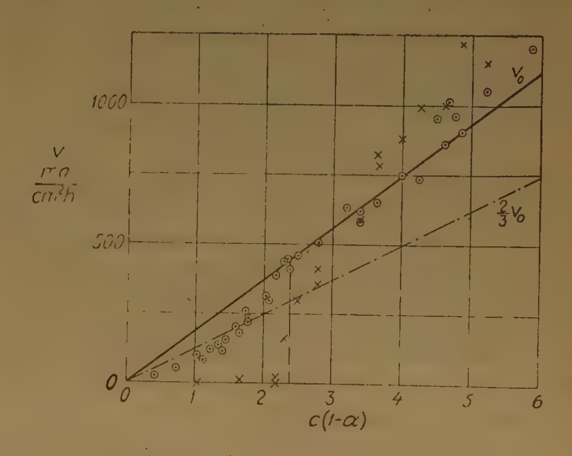


Fig. 5. — Vitesse de dissolution v du molybdène en fonction de la concentration $c(1-\alpha)$ des molécules NO^3H non dissociées à 25°. ⊙ sans agitation, × avec agitation.

à 25° en fonction de $c(1-\alpha)$ avec et sans agitation. La courbe v_0 a été calculée de (1) en supposant que le molybdène se dissout à l'état Mo^2O^3.

L'influence de l'agitation a déjà été mise en évidence sur la figure 3. Cet effet est dû à une couche de produits de réaction faiblement attachée à la surface ; cette couche est partiellement enlevée par la gravité et complètement par l'agitation mécanique. Sur le cuivre, cette couche empêche les molécules NO^3H dissociées d'arriver à la surface ; elle doit donc être oxydante. A des concentrations aussi élevées que $2(1-\alpha) > \alpha$, l'agitation n'a qu'une influence faible due à l'énergie cinétique des molécules. Une agitation très forte peut augmenter la vitesse d'adsorption par 15 à 20 %.

La limite $\alpha = 2/3$ indique qu'il y a une réaction entre deux molécules dissociées et une molécule non dissociée ou entre leurs produits de décomposition, par laquelle les molécules non dissociées sont empêchées de donner de l'oxygène à la surface, ou

par laquelle l'oxygène est empêché de réagir avec le cuivre, ou par laquelle le CuO est réduit avant qu'il se dissolve. Pour cette raison, à des concentrations assez faibles, $c < 7,16\ n$ avec agitation, le cuivre est « passif » ; à des concentrations plus élevées, le cuivre est « actif ». La différence entre les potentiels de ces deux états est environ 0,09 volts [9]. La différence de potentiel trouvée entre l'état actif et l'état passif du fer dans l'acide nitrique [10] est environ 0,9 volts, c'est-à-dire égale environ au potentiel d'une pile H_2/O_2. Le fer est actif pour $c < 7,16\ n$ et passif pour $c > 7,16\ n$ sans agitation. On peut en conclure que la surface est couverte d'hydrogène à des concentrations faibles ($\alpha > 2/3$) et d'oxygène à des concentrations fortes ($\alpha < 2/3$). Un tel mécanisme exige que la vitesse de réaction des molécules dissociées et non dissociées soit la même.

Tandis que le cuivre se dissout dans des acides oxydantes seulement, le fer se dissout dans des acides réducteurs. Il faut donc s'attendre que la vitesse de dissolution soit proportionnelle à $c\alpha$. C'est ce qu'on a trouvé sans agitation, parce que la couche des produits de réaction empêche les molécules non dissociées d'arriver à la surface, la couche étant, dans ce cas, réductrice. A 21°, on trouve sans agitation [11] :

$$v = 130\ c\ \text{mg/cm}^2h \tag{4}$$

pour des concentrations faibles ($0,001 \leqq c \leqq 1n$) et :

$$v = 65\ c\alpha\ \text{mg/cm}^2h \tag{5}$$

pour des concentrations plus fortes ($3 \leqq c < 7,16\ n$), c'est-à-dire exactement les facteurs qu'on obtient dans la formule (1) (après multiplication par le rapport des poids atomiques) en supposant qu'un atome du fer soit passé en solution pour une ou deux molécules NO^3H dissociées adsorbées sur la surface.

Avec agitation, la vitesse initiale de dissolution est [11] :

$$v_0 = 156\ c\ \text{mg/cm}^2h \tag{6}$$

dans le domaine $3 \leqq c \leqq 10\ n$. A des concentrations plus élevées, le fer est passif. On trouve donc une augmentation de 20 % dans la vitesse due à l'agitation et, aussi, que les molécules NO^3H adsorbées, soit dissociées, soit non dissociées, dissolvent chacune un atome du fer. L'énergie d'activation est E = 8,86 kcal./mol. comme pour le cuivre.

Dans tous les cas discutés jusqu'ici, la vitesse de dissolution est déterminée par la vitesse d'adsorption des molécules NO^3H. Cependant, à des concentrations plus faibles que 3 n, on trouve pour le fer avec agitation une vitesse plus grande que d'après (6). La figure 6 donne v_0 en fonction de c pour le fer dans l'acide nitrique avec agitation, v_0 désignant la vitesse initiale de dissolution [11].

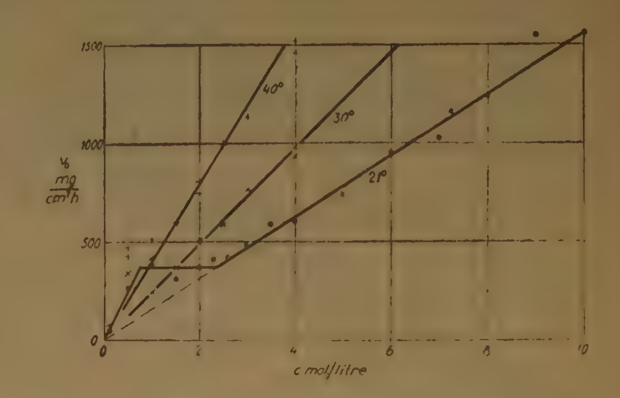


Fig. 6. — Vitesse de dissolution initiale v_0 du fer Armco en fonction de la concentration c de l'acide nitrique avec agitation. ⊙ 21°, × 30°, + 40°.

Dans l'eau pur des molécules d'eau sont adsorbées sur la surface du fer et se décomposent d'après la formule :

$$(OH^2)_{ads} \rightarrow (OH)_{ads} + H_{ads} \tag{7}$$

Le $(OH)_{ads}$ réagit avec le fer et donne :

$$Fe + 2(OH)_{ads} \rightarrow Fe(OH)^2 \tag{8}$$

Le $Fe(OH)^2$ se dissout très lentement dans l'eau pur. A mesure qu'on augmente la concentration de l'acide, le $Fe(OH)^2$ se dissout avec une vitesse croissante. Enfin, à une certaine concentration de l'acide, le $Fe(OH)^2$ se dissout plus vite qu'il se forme. Dès cette concentration, la formation du $Fe(OH)^2$ détermine la vitesse de dissolution, et la vitesse de dissolution du fer est égale à la vitesse d'adsorption de deux molécules d'eau. Prenant pour E la valeur de l'énergie de vaporisation de l'eau, E = 10,54 kcal./-mol., qui est indépendante de la concentration de l'acide [12], et pour la concentration de l'eau celle à $c = 2\ n$, la formule (2) nous donne :

$$v_0 = 353\ \text{mg/cm}^2h \tag{9}$$

tandis que la valeur mesurée est :

$$v_0 = 370\ \text{mg/cm}^2h \tag{10}$$

La différence, 5 %, est due à l'énergie cinétique par l'agitation.

A $c > 2,4\ n$, la vitesse d'adsorption de NO^3H est plus grande que la vitesse d'adsorption de OH^2, et la surface se couvre de molécules NO^3H adsorbées. Dès cette concentration, la vitesse de dissolution est déterminée par l'adsorption des molécules NO^3H.

Les courbes de dissolution donnant la quantité du fer dissout en fonction du temps ressemblent à des courbes de saturation. Elles peuvent approximativement être représentées par :

$$x = x_0\ (1 - e^{-kt}) \qquad (11)$$

x étant la concentration du fer dans la solution, x_0 la valeur de x à saturation et k une constante. La figure 7 donne x_0 en fonction de c pour une surface totale de 7,5 cm². On trouve que x_0 est indépendant du volume de la solution, mais proportionnel à la surface de l'éprouvette. Aussi, x_0 est indépendant de la concentration de l'acide et de l'agitation dans le domaine $0,1 < c < 3,35\ n$.

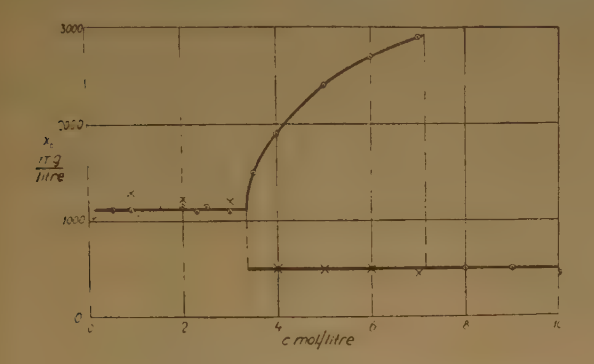


Fig. 7. — Valeur de saturation x_0 pour le fer en fonction de la concentration c de l'acide nitrique à 21°. x sans agitation, ⊙ avec agitation.

Bien que la réaction (7) donne de l'hydrogène adsorbé sur la surface, cet hydrogène n'a aucune influence sur la vitesse de dissolution du fer dans l'acide nitrique, parce que l'hydrogène est oxydé par l'acide nitrique, sans doute par des ions O^3N^-. Afin que le H_{ads} réagisse avec les ions O^3N^-, il faut que ces ions touchent exactement les places où se trouve le H_{ads}, ou que le H_{ads} soit entièrement libre à la surface dans l'état adsorbé. La dernière alternative s'applique au fer.

Dans le cas du nickel dans l'acide nitrique, il en est autrement. On trouve, en effet, que la vitesse de dissolution du nickel dans l'acide nitrique est 8 % de celle du fer. Aussi, la valeur de x_0 est 8 % de celle du fer ([13]). Nous avons donc deux quantités qui dépendent de l'étendue de la surface de manières différentes et qui sont, toutes deux, 8 % des valeurs correspondantes du fer. Cela semble indiquer que 8 % seulement de la surface du nickel soit en jeu dans le processus de la dissolution du nickel.

Or, la couverture d'une surface, sur laquelle les atomes adsorbés ne sont pas libres, de se déplacer dans l'état adsorbé mais restent dans des positions fixes est, en effet, 92 % ([14]) ; dans ce cas, 8 % de la surface est libre.

Alors, la surface du nickel est couverte à 92 % par H_{ads} immobile. Afin qu'un ion O^3N^- puisse réagir avec un atome H_{ads}, il faut une rencontre directe, chose peu probable. Par conséquent, 8 % seulement de la surface est libre à réagir, et le mécanisme de dissolution sur la surface libre est le même que dans le cas du fer.

A mesure qu'on élève la température, la mobilité de H_{ads} croît et l'étendue de la surface libre croît aussi.

Dans le cas des alliages Fe-Cr dans l'acide nitrique, on trouve des effets semblables ([15]). Cependant, l'étendue de la surface libre est encore plus petite que dans le cas du nickel. Il est probable que la surface s'enrichit en chrome, le chrome étant passif.

Dans les cas étudiés précédemment, l'hydrogène adsorbé est rapidement enlevé ou enlevé très lentement en comparaison de la vitesse de dissolution sur la surface libre. Dans des acides réducteurs, tels que l'acide sulfurique complètement dissocié ou l'acide chlorhydrique à concentration faible, l'enlèvement de l'hydrogène adsorbé détermine, en effet, la vitesse de dissolution du métal dans la plupart des cas.

Il y a deux possibilités pour l'enlèvement de l'hydrogène adsorbé dans un milieu réducteur : par recombinaison des atomes H en molécules H_2, et par diffusion dans l'état atomique dans le métal. Plus les atomes H adsorbés sont mobiles, plus ils se recombinent rapidement. Aussi faut-il que les molécules H_2 s'unissent en bulles pour échapper de la surface. Le mécanisme détaillé de cette action n'est pas traité dans ce présent travail qui concerne uniquement la question de savoir si l'enlèvement de l'hydrogène détermine la vitesse de dissolution du métal.

Si l'enlèvement de l'hydrogène adsorbé est plus lent que son afflux, la vitesse de dissolution est indépendante de la concentration de l'acide. Par exemple, la vitesse de dissolution du fer dans l'acide sulfurique est indépendante de la concentration de l'acide dans le domaine $0,01 \leqq c \leqq 2\ n$ ([16]). A des concentrations plus élevées, où l'acide est partiellement dissocié en O^4S^{--} et en HO^4S^-, la vitesse de dissolution augmente avec la concentration de HO^4S^- ([17]), par une réaction entre HO^4S^- et H_{ads}.

Malheureusement, dans les cas où l'enlèvement de l'hydrogène adsorbé détermine la vitesse de dissolution, les mesures se reproduisent mal. Par conséquent, la cinétique est difficile à étudier quantitativement.

En général, l'hydrogène adsorbé échappe plus vite de la surface d'un métal impur que de celle d'un métal pur. Par exemple, la vitesse de dissolution de l'aluminium dans l'acide chlorhydrique est plus grande par un facteur 10^4 ou 10^5 pour 99,3 % Al que pour 99,99 % Al. En comparant le cas de 99,3 % Al dans l'acide chlorhydrique avec celle du fer dans l'acide nitrique, on peut supposer la même réaction initiale (7), l'aluminium se dissolvant en formant de $Al(OH)^3$. Alors, la vitesse de dissolution ne peut être plus grande que la vitesse de formation de $Al(OH)^3$, c'est-à-dire que la vitesse d'adsorption de l'eau. On trouve cependant le contraire. Pour expliquer ce fait, nous avons proposé le mécanisme suivant ([18]).

La réaction entre $Al(OH)^3$ et HCl dissocié peut s'écrire ([19]) :

$$Al(OH)^3 + zHCl \rightarrow — Al(OH)^x Cl^y + (3 — x)\ OH + (z — y)\ H \qquad (12)$$

En enlevant le $Al(OH)^3$, on découvre le métal, et le OH libéré s'adsorbe aussitôt sur cette place. L'hydrogène libéré échappe rapidement. Il s'ensuit que le même OH peut dissoudre beaucoup d'aluminium, même sans remplissage de OH par de l'eau adsorbé.

Du point de vue technique, il faut distinguer entre la vitesse avec laquelle le métal entre dans la solution, et celle avec laquelle il sort de la structure métallique. Dans beaucoup de cas, le métal se couvre d'une couche épaisse de produits de réaction qui se dissout lentement dans l'acide, et dont l'épaisseur croît par diffusion du métal dans cette couche. Des exemples sont fournis par la rouille du fer dans l'eau et par la formation des sulfates du fer dans l'acide sulfurique à de fortes concentrations. Dans ces cas, la vitesse de corrosion décroît avec le temps d'après une loi parabolique. La vitesse de dissolution du métal, cependant, est égale à celle de la couche et reste constante, indépendante du temps.

Il est évident que l'exactitude des conclusions tirées des mesures de la vitesse de dissolution dépend de la précision des mesures eux-mêmes. Pour cette raison, il faut trouver des combinaisons métal-acide simples, afin que les résultats soient reproductibles et interprétables. Par exemple, bien que la cinétique de dissolution du molybdène soit semblable ou même égale à celle du cuivre dans l'acide nitrique, il vaut mieux étudier le cuivre, parce que ce métal donne des résultats plus exacts. Ainsi, les valeurs expérimentales données dans la figure 5 ne permettent pas une interprétation de la même certitude que celles données dans les figures 2 et 3.

Dans tous ces cas, pour le cuivre, le molybdène et le fer dans l'acide nitrique, l'adsorption des réactifs détermine la vitesse de dissolution. Ce processus peut être particulièrement étudié dans l'acide nitrique parce que les énergies de vaporisation de l'eau et de cet acide sont indépendantes de la concentration de la solution ([12]). Il en est tout à fait autrement dans les solutions de l'acide sulfurique ([12]) et de l'acide chlorhydrique ([12, 18]). Par conséquent, en général, l'énergie d'activation de l'adsorption E dans la formule (2) varie avec la concentration de l'acide.

Des mesures très exactes sur le cuivre dans l'acide nitrique, on peut tirer des conclusions d'une applicabilité générale :

1° La diffusion dans l'acide et la réaction dans l'état adsorbé sont des processus très rapides.

2° La vitesse de dissolution peut être déterminée par un des processus suivants :

a) adsorption des réactifs ;

b) dissolution d'une couche de produits de réaction ;

c) échappement ou l'enlèvement d'hydrogène adsorbé.

Tandis que la vitesse de l'adsorption est indépendante de l'état de la surface, par exemple du traitement thermique, l'échappement d'hydrogène adsorbé dépend de ce facteur et souvent à un point tel que des traces d'impuretés rendent les mesures quantitatives souvent impossibles. Récemment, Defranoux ([20]) a montré le grand effet des traces d'impuretés dans l'acide. D'autre part, la dépendance de la vitesse de dissolution du traitement thermique et des impuretés elle-même indique que l'échappement d'hydrogène adsorbé détermine la vitesse de dissolution.

Des résultats donnés plus haut, il apparaît qu'il faut tenir compte du degré de dissociation et de la structure liquide elle-même ; sans cela, la variation de la vitesse de dissolution avec la concentration de l'acide reste incompréhensible. Malheureusement, cela exige une chimie physique des solutions concentrées qui manque encore. Bien qu'il y ait des méthodes plus directes, telles que le spectre Raman et la tension de vapeur pour l'étude des qualités des solutions concentrées, il est aussi possible de conclure des mesures des vitesses de réaction sur des qualités diverses des solutions. Pour cette raison, des mesures des vitesses de dissolution des métaux ne sont pas

intéressantes du point de vue de la corrosion seulement, mais aussi du point de vue de la chimie physique générale.

Le travail dont les résultats ont été rapportés dans ce mémoire, a été fait dans le laboratoire d'Avesta Jernverks AB. Nous tenons à exprimer notre gratitude à la Direction d'Avesta Jernverks AB pour bien vouloir nous donner l'autorisation de publier ce mémoire.

BIBLIOGRAPHIE

(1) T. G. Owe Berg. — *Z. anorg. allg. Chem.* (1951), **265**, 332-337.
(2) J. Chédin. — *Ann. Chim.* (1937), 8, 243-315.
(3) T. G. Owe Berg. — *Z. anorg. allg. Chem.* (1951), **265**, 338-343.
(4) O. Redlich et J. Biegeleisen. — *J. Amer. Chem. Soc.* (1943), **65**, 1882-1887.
(5) T. G. Owe Berg. — *Z. anorg. allg. Chem.* (1951), **266**, 130-139.
(6) T. G. Owe Berg. — *Z. anorg. algl. Chem.* (1952), **269**, 213-217.
(7) T. G. Owe Berg. — *Z. anorg. allg. Chem.* (1951), **268**, 120-129.
(8) T. G. Owe Berg. — *Z. anorg. allg. Chem.* (1952), **269**, 117-119.
(9) T. G. Owe Berg. — *Z. anorg. allg. Chem.* (1952), **269**, 218-226.
(10) T. G. Owe Berg. — *Z. anorg. allg. Chem.* (1953), **273**, 286-290.
(11) T. G. Owe Berg. — *Z. anorg. allg. Chem.* (1953), **273**, 101-112.
(12) T. G. Owe Berg. — *Acta Chem. Scand.* (1953), **1**, 1045-1066.
(13) T. G. Owe Berg. — Mesures pas encore publiées.
(14) A. R. Miller. — *The Adsorption of Gases on Solids*, Cambridge, 1949.
(15) T. G. Owe Berg. — Mesures pas encore publiées.
(16) T. G. Owe Berg. — Mesures pas encore publiées.
(17) T. G. Owe Berg. — *Z. anorg. allg. Chem.* (1952), **267**, 334-336
(18) T. G. Owe Berg. — *Z. anorg. allg. Chem.* (1953), **273**, 96-100.
(19) M. Werner. — *Z. anorg. allg. Chem.* (1926), **154**, 275-293.
(20) J. M. Defranoux. — *Rev. Mét.* (1950), **47**, 447-454.

HÉTÉROGÉNÉITÉ DES CRISTAUX DE CUIVRE PRODUITS PAR DÉPOT ÉLECTROLYTIQUE SUR UN MONOCRISTAL DE LAITON β POLI ELECTROLYTIQUEMENT

Noboru TAKAHASHI
(Professeur à l'Université de Yamanashi, Japon)
(Laboratoire de rayons X du C. N. R. S., à Bellevue)

Manuscrit reçu le 20-9-53

SOMMAIRE

Le cuivre précipité sur le plan (211) du laiton β prend les formes, hexagonale et cubique à faces centrées à l'état de macle submicroscopique. Les orientations relatives entre ces cristaux sont :

$(0001)_{Cu} // (0\bar{1}1)_{\beta}$ et $[\bar{1}2\bar{1}0]_{Cu} // [1\bar{1}\bar{1}]_{\beta}$

$(111)_{Cu} // (0\bar{1}1)_{\beta}$ et $[1\bar{1}0]_{Cu} // [1\bar{1}\bar{1}]_{\beta}$

$(11\bar{1})_{Cu} // (0\bar{1}1)_{\beta}$ et $[1\bar{1}0]_{Cu} // [1\bar{1}\bar{1}]_{\beta}$

L'explication en est donnée dans le texte.

1. Introduction.

Il est bien connu qu'une couche liquide visqueuse contenant des ions métalliques se produit au voisinage d'une anode dans le cas du polissage électrolytique d'un métal. Elle provoque une force contre-électromotrice [1] qui abaisse le courant traversant l'électrolyte. Cette couche permet de précipiter un film mince métallique sur la surface de l'anode. Les dépôts de cuivre ainsi formés sur une anode de laiton β monocristallin, se manifestent sous forme d'une macle submicroscopique du cuivre cubique à faces centrées, y compris des cristaux de réseau hexagonal compact [2]. Le même résultat a été obtenu aussi avec un dépôt électrolytique ordinaire. De plus, quand un métal est déposé électrolytiquement sur une surface métallique polie électrolytiquement, on constate la continuité cristalline entre les deux métaux [3]. Dans le cas présent, ce fait a aussi été observé. Nous exposerons ici le détail de ces phénomènes compliqués étudiés à l'aide de la diffraction électronique.

2. Expériences.

Le laiton β a été préparé par la méthode de Bridgeman (refroidissement lent) à partir du fondu, mélange de 50 % de cuivre et de 50 % de zinc en poids. Le plan désiré a été préparé par meulage de l'échantillon et, ensuite, identifié par examen de celui-ci à la diffraction électronique. Trois plans cristallographiques typiques du réseau cubique centré, c'est-à-dire, (211), (110) et (100) ont été choisis, parmi lesquels (211) s'est révélé le meilleur pour montrer l'effet décrit plus haut. Nous allons décrire principalement les expériences correspondant à ce plan.

Le polissage est obtenu dans le bain Jacquet (acide orthophosphorique de densité 1,43) en utilisant le circuit électrique schématisé figure 1. Les conditions du polissage sont : température du bain 20° C, tension aux bornes 1,3 V, densité de courant 12 mA/cm², durée du polissage 30 minutes. La surface devient très lisse et brillante. Quand on coupe le courant à l'aide de l'interrupteur S, la force contre-électromotrice due à la couche anodique crée un courant en sens inverse de celui du polissage, ce qui précipite le dépôt métallique sur la surface de l'anode. Dans le cas présent, le cuivre se dépose seul, car le zinc ne peut précipiter du fait de son caractère électronégatif par rapport au cuivre. Le dépôt ainsi obtenu a été examiné par diffraction électronique après lavage.

Fig. 1. — Appareil de polissage électrolytique. B : source électrique (accumulateurs). S : interrupteur. R : rhéostat. A : Ampèremètre. V : voltmètre. *a* : anode. *b* : cathode.

Dans le cas du dépôt électrolytique, on sort l'échantillon du bain après polissage et on le lave suffisamment dans l'eau distillée. Ensuite, on utilise cette surface comme cathode dans un bain de cuivrage ordinaire contenant par litre 200 grammes de $CuSO_4 . 5H_2O$ et 30 grammes de H_2SO_4. La densité de courant était de 120 μA/cm². Cette valeur est à peu près la même que dans le cas précédent. L'épaisseur du dépôt a été estimée d'après la durée d'électrolyse et la densité de courant.

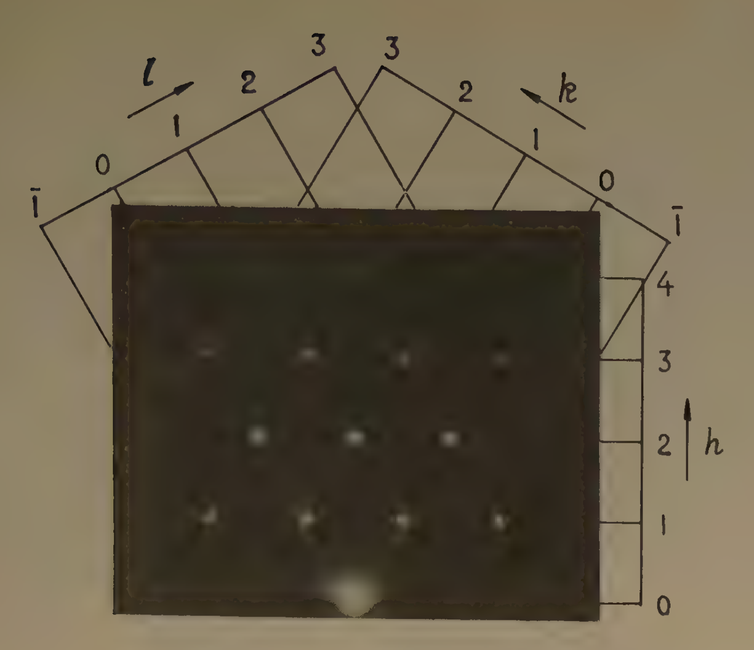


Fig. 2. — Plan (211) du cristal unique de laiton β. Surface attaquée électrolytiquement. Faisceau d'électron // $[1\bar{1}\bar{1}]_{\beta}$.



Fig. 4 *a*. — Macle submicroscopique du cuivre produite à partir de la couche anodique sur le plan (211) de laiton β poli électrolytiquement. Faisceau d'électrons $[110]_{Cu}$.

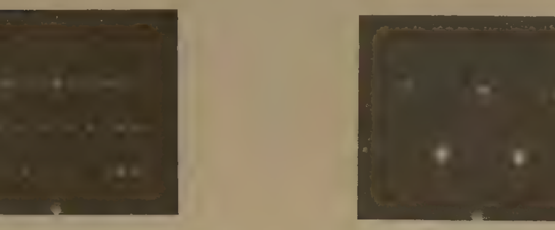


Fig. 5. — Macle submicroscopique du cuivre produite par dépôt électrolytique sur le plan (211) de laiton β poli électrolytiquement. Faisceau d'électrons // $[110]_{Cu}$.



Fig. 7. — Diagramme de diffraction électronique dans l'azimut normal à $[1\bar{1}0]_{Cu}$ (fig. 5).

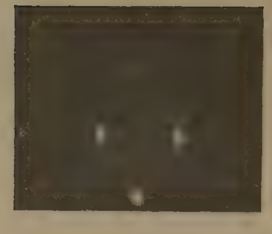


Fig. 4 *b*. — Diagramme de diffraction électronique dans l'azimut normal à $[1\bar{1}0]_{Cu}$ (fig. 4 *a*).

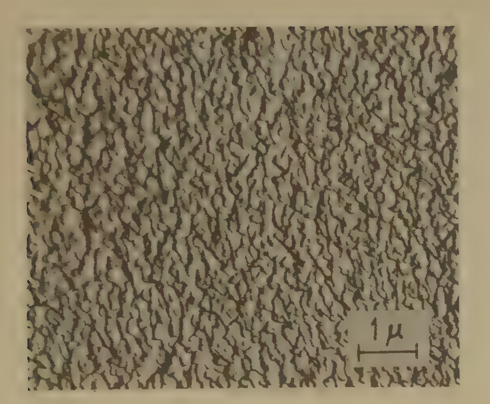


Fig. 12. — Micrographie électronique correspondant à la figure 5. Ombrage dans la direction normale à $[110]_{Cu}$.



Fig. 13. — Diagramme de diffraction électronique dans l'azimut tourné de 70° environ par rapport à l'azimut sur la figure 5.

3. Résultats.

a) *Diagramme du laiton* β.

Le laiton β a un réseau cubique centré du type CsCl. Donc, la structure ordonnée du laiton β à 50 % atomique de Zn(50,7 % en poids) doit montrer la surstructure du type CsCl. Mais, à cause de la petite différence du facteur atomique de diffusion entre le zinc et le cuivre, elle n'est pas si nette et, surtout, pour l'échantillon dont le plan (211) est parallèle à la surface, les taches de surstructure (Σh impair) n'apparaissent pas.

La figure 2 représente le diagramme de diffraction électronique de l'échantillon (21$\bar{1}$). Nous l'avons obtenu par une attaque anodique après polissage et dans la même solution. On voit que la dézincification ne se produit pas, car les taches correspondent exactement à la phase du laiton β, dont la maille mesure 2,95 Å.

b) *Cuivre précipité directement dans le bain Jacquet.*

Nous avons obtenu le précipité de cuivre avec la densité de courant de l'ordre de 100 μA/cm². Mais, dans le cas où l'on utilise la force contre-électromotrice, cette intensité diminue avec le temps (fig. 3), de sorte qu'elle devient finalement extrêmement faible. En tout cas, cette faible intensité de courant permet de produire le précipité de cuivre monocristallin. La figure 4 *a* représente le diagramme de diffraction électronique, ainsi obtenu, qui montre nettement l'évolution d'une macle submicroscopique du cuivre. L'orientation relative est :

$(111)_{Cu} // (011)_\beta$ et $[110]_{Cu} // [1\bar{1}\bar{1}]_\beta$

et : $(111)_{Cu} // (011)_\beta$ et $[1\bar{1}0]_{Cu} // [\bar{1}1\bar{1}]_\beta$

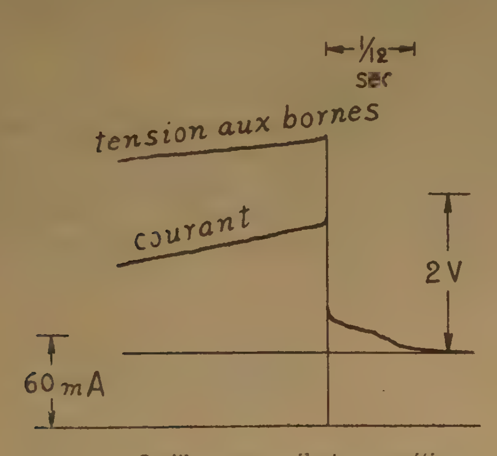


Fig. 3. — Oscillogramme électromagnétique de la tension aux bornes et du courant du bain JACQUET dans le cas où on coupe le courant de la source par l'interrupteur S (voir fig. 1) (copie : N. TAKAHASHI, *Bull. I. P. C. R.*, 1943, **22**, 1).

L'allongement des taches indique que la surface est recouverte de petites facettes octaédriques. Les arcs qui proviennent de la base et qui subsistent encore à cause de l'épaisseur très mince du dépôt correspondent à l'oxyde de cuivre qui se produit sans doute au cours du polissage électrolytique ([4]).

Dans l'azimut normal à la figure 4 *a*, on peut obtenir le diagramme du cuivre ordinaire correspondant (fig. 4 *b*), mais, en dehors de ces taches fortes, on peut observer les taches faibles qui ne sont pas clairement visibles sur la reproduction du cliché. Elles indiquent l'évolution du cuivre de réseau hexagonal compact. Nous le verrons plus nettement dans l'expérience suivante.

c) *Cuivre précipité par dépôt électrolytique.*

La figure 5 représente le diagramme de diffraction électronique d'une surface sur laquelle a été déposé une épaisseur de cuivre de 20 Å environ. On voit quelques taches supplémentaires par rapport à la figure 4 *a*. Les distances réticulaires correspondantes sont celles du cuivre hexagonal compact comme le montre la figure 6 *b* qui est un schéma du cliché figure 5. La figure 6 montre le diagramme théorique de la macle submicroscopique du cuivre dans l'azimut [110], ainsi que les taches supplémentaires observées sur la figure 5. Elle s'accorde exactement avec les diagrammes obtenus expérimentalement.



Fig. 6 *a*. — Diagramme de diffraction électronique correspondant à la macle submicroscopique du cuivre dans le cas où le plan octaédrique, plan de macle, est normal à la surface. Azimut [110]. Les indices situés au-dessus de chaque tache correspondent à l'orientation [$\bar{1}$12] ; ceux situés au-dessous, à l'orientation [11$\bar{2}$].

Dans l'azimut normal à [$1\bar{1}\bar{1}$]β, c'est-à-dire [$0\bar{1}1$]β, on observe les taches montrées sur la figure 7.

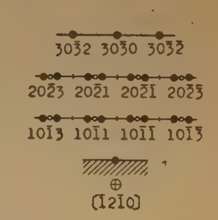


Fig. 6 *b*. — Copie de la figure 5. Les petits cercles blancs montrent les taches du réseau hexagonal avec leurs indices de MILLER.

On aperçoit facilement les taches qui n'appartiennent pas au réseau cubique à faces centrées (comparer avec la figure 4 *b*), quoique leur intensité soit assez faible. Ces taches correspondent à celles obtenues dans l'azimut [0001] du réseau hexagonal compact du cuivre. L'orientation relative en est :

$$(0001)_{Cu} // (0\bar{1}1)_\beta \quad \text{et} \quad [\bar{1}2\bar{1}0]_{Cu} // [1\bar{1}\bar{1}]_\beta$$

Trois sortes de cristaux ainsi produits simultanément sont montrées sur le schéma figure 8. En réalité, le développement des cristaux superficiels supporte cette opinion (voir fig. 10).

Il est remarquable que la direction $[110]_{Cu}$, c'est-à dire celle dans laquelle les atomes de cuivre s'arrangent de la manière la plus dense, reste toujours invariable, quoique les cristaux précipités se composent de ces trois types de réseaux.

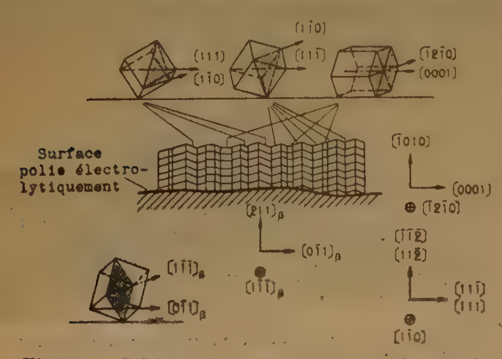


Fig. 8. — Schéma de trois sortes de cristaux de cuivre produits par dépôt électrolytique sur le plan (211) de laiton β poli électrolytiquement. Chaque cristal de composerait de quelques mailles élémentaires et se présenterait sous forme de couche mince dans la direction $[011]_\beta$.

Quand on continue l'électrolyse, les taches s'affaiblissent de plus en plus, et enfin la structure fibreuse (110) caractéristique du précipité de réseau cubique à faces centrées apparaît.

4. Discussion des résultats.

1) *Les cristaux précipités de cuivre.*

Comme nous l'avons indiqué plus haut, la distance entre deux atomes dans le réseau du laiton β dans l'azimut [111] est exactement la même que celle entre deux atomes de cuivre [110] dans le réseau cubique à faces centrées du cuivre (fig. 9). Par conséquent, quand le précipité de cuivre se produit sur la surface (211), soit à partir de la couche anodique, soit par dépôt électrolytique, les atomes de cuivre se disposent à la base d'une manière parfaitement continue, d'où résulte la direction $[110]_{Cu}$ toujours déterminée et parallèle à [111]β (fig. 10).

Il est compréhensible que le plan octaédrique se développe normalement à la surface, ayant pour base la direction $[110]_{Cu}$, car la distance entre deux plans successifs dans la direction [110] β est de 2,083 Å, distance entre deux plans octaédriques successifs du réseau cubique à faces centrées du cuivre. Sur ce plan, les atomes de cuivre se dispersent de la manière la plus dense. La question se pose du mode de superposition des atomes dans la direction normale à ce plan. Il y a trois possibilités. La première couche du cuivre se produit comme le montre la figure 10 (la position A). Mais, la deuxième

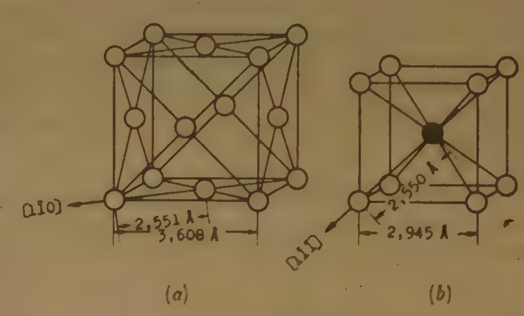


Fig. 9. — Mailles élémentaires du cuivre (*a*) et du laiton β (*b*). Le cercle hachuré indique l'atome du zinc.

couche apparaît de deux manières (les positions B et B′), ce qui produit une macle submicroscopique quand les atomes se développent sous forme de réseau cubique à faces centrées. Les atomes de la troisième couche s'arrangent comme l'indiquent les

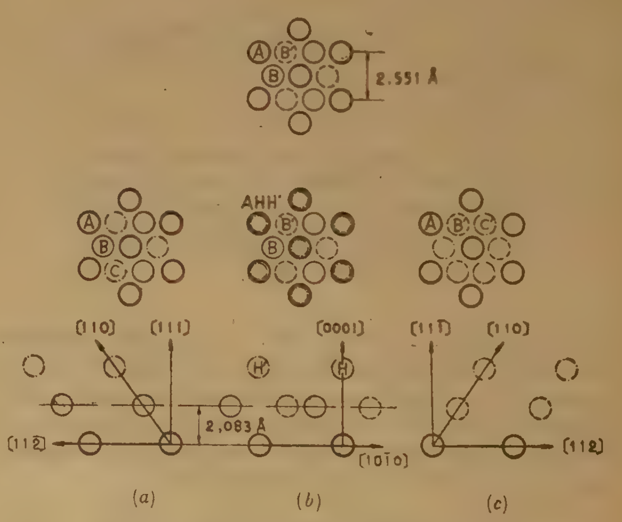


Fig. 10. — Arrangement des atomes dans les trois sortes de cristaux montrés sur la figure 8.

figures 10 *a* (position C) et 10 *c* (position C'). Mais, quand ils occupent les positions H à la place de C ou celles H' à la place de C', le réseau des deux devient hexagonal compact avec une période élémentaire de 2,55 Å et un rapport de l'axe 1,63. Les distances réticulaires de ces réseaux et celles du laiton β sont montrées dans le tableau I.

TABLEAU I

Laiton β a = 2,945 Å		Cu a = 3,608 Å		Cu hexagonal (a) a = 2,551 Å, C = c/a = 1,633		
hkl	*d* Å	*hkl*	*d* Å	*hkil*	*d* Å	Intensité relative
				$10\bar{1}0$	2,209	1
110	2,083	111	2,083	0002*	2,083	4
				$10\bar{1}1$	1,946	3
		200	1,804			
200	1,473			$10\bar{1}2$	1,514	1
211	1,202	220	1,276	$11\bar{2}0$*	1,276	4
				$10\bar{1}3$	1,174	3
				$20\bar{2}0$	1,104	1
		311	1,088	$11\bar{2}2$*	1,087	4
				$20\bar{2}1$	1,065	3
220	1,041	222	1,041	0004*	1,040	4
				$20\bar{2}2$	0,975	1
310	0,931			$10\bar{1}4$	0,940	1
		400	0,902			
222	0,850			$20\bar{2}3$	0,864	3
				$12\bar{3}0$	0,835	1
		331	0,828			
				$12\bar{3}1$	0,819	3
		420	0,807	$11\bar{2}4$*	0,807	4
321	0,787			$10\bar{1}5$	0,780	3
				$12\bar{3}2$	0,777	1
				$20\bar{2}4$	0,758	1
400	0,737	422	0,737	$30\bar{3}0$*	0,736	4

(a) Le facteur de structure F correspondant à ce modèle est :

$$F = f \left\{ 1 + e^{i\pi l} \cdot e^{i\frac{\pi}{3}(2h+3k)} \right\}.$$

$F = 0$, l impair et $h + k = 3n$.
$F = \sqrt{3} f$, l impair et $h + k = 3n + 1$ ou $3n + 2$.
$F = 2f$, l pair et $h + k = 3n$.
$F = f$, l pair et $h + k = 3n + 1$ ou $3n + 2$.

L'intensité relative peut être calculée théoriquement à partir du carré de F.

Parmi ces trois sortes de cristaux de cuivre, les deux parties (*a*) et (*c*) (fig. 10) qui composent la macle submicroscopique, sont tout à fait équivalents statistiquement et les taches de diffraction électronique correspondantes sont de la même intensité. La structure de couche mince se répète dans la direction $[111]_{Cu}$, ainsi que COCHRANE l'a décrit sous l'expression « repeated twin » [5]. La troisième portion hexagonale compacte apparaît comparativement moins souvent et son épaisseur dans la direction [0001] est beaucoup plus faible que celle de la macle décrite plus haut et le nombre total de ces couches est très réduit. Donc, le pouvoir séparateur dans la direction [0001] est très mauvais ; en d'autres termes, chaque point du réseau réciproque est très allongé dans cette direction (fig. 11). Par conséquent, dans l'azimut [110], le diagramme de diffraction électronique dû au réseau hexagonal devrait apparaître généralement sous forme d'une tache allongée ou d'une ligne de faible intensité (*), à l'exception des taches correspondant à la distance réticulaire commune à ces deux types de réseaux (*cfc* et *hex*) (voir les raies marquées d'un astérisque dans le tableau I). Au point de vue du facteur de structure, les taches telles que ($10\bar{1}1$), ($10\bar{1}3$), ($20\bar{2}1$), ($20\bar{2}3$), etc., qu'on voit sur la figure 6 *b* sont d'intensité comparativement forte, de sorte que l'on peut expliquer l'apparition de ces taches. Tandis que les taches telles que ($10\bar{1}0$), ($10\bar{1}2$), ($20\bar{2}0$), $20\bar{2}2$), etc., ne sont pas visibles à cause de leur intensité relative faible en comparaison des précédentes.

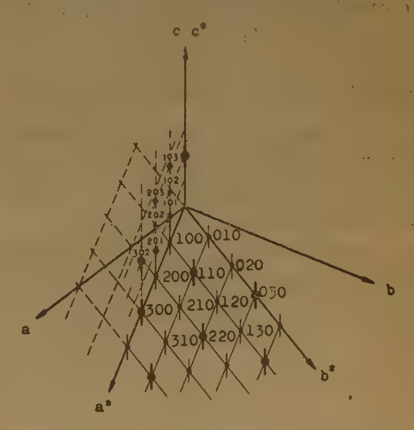


Fig. 11. — Réseau réciproque correspondant au cristal du réseau hexagonal compact montré sur la figure 8. On emploie les indices de MILLER *hkl* à la place de *hkil*.

Il y a une autre raison pour laquelle les taches de réseau hexagonal s'affaiblissent dans l'azimut $[1\bar{2}10]$.

Dans la structure montrée sur la figure 8, l'arrangement des atomes de la fraction hexagonale n'est pas toujours régulier. L'ordre de répartition des atomes change de ABAB... en AB'AB'... ou ABAB'..., etc. Cette sorte de défaut du cristal hexagonal a été discuté en détail pour le cobalt par LIPSON, EDWARDS et WILSON [6].

D'après l'observation au microscope électronique, la surface du spécimen correspondant à la figure 4 *a* est recouverte de petites facettes octaédriques quoi-

(*) En réalité, la macle répétée contribue aussi à l'apparition de la ligne.

que le « cristal habit » n'en soit pas parfait ([2]). Tandis que la micrographie électronique obtenue avec la surface correspondant à la figure 5 montre l'aspect visible figure 12 ; il n'y a plus de facettes régulières cristallines, de sorte que l'influence de la forme extérieure des cristaux sur le faisceau d'électrons (phénomène de réfraction) n'existe pas.

Dans l'azimut [111], c'est-à-dire [0001], on aperçoit nettement les taches du réseau hexagonal du cuivre et celles plus intenses du réseau cubique à faces centrées. Dans cette direction, le faisceau d'électrons pénètre toutes les couches du réseau hexagonal qui contribuent à l'apparition des taches nettes hexagonales et l'affaiblissement des taches dû au défaut du cristal hexagonal est moins remarquable que dans l'azimut $[1\bar{2}10]$. En tournant l'échantillon d'environ 70° autour de l'axe normal à la surface, soit dextrorsum, soit sinistrorsum, on obtient un diagramme beaucoup plus net qui n'appartient pas au réseau cubique à faces centrées (fig. 13). La distance entre les taches parallèle à la surface s'agrandit en correspondant à $\frac{1}{\cos 70°}$. Dans cette direction, les taches appartenant au réseau cubique à faces centrées apparaissent d'une manière peu sensible. Par conséquent, seules les taches du réseau hexagonal sont clairement visibles.

Ainsi, la structure représentée schématiquement sur la figure 8 est expliquée du point de vue de la structure cristallographique. Mais le réseau hexagonal du cuivre semble rester à l'état d'un film très mince. Quand le film devient épais, le cuivre existe seulement sous forme du réseau cubique à faces centrées tel qu'on l'observe habituellement.

2) *Continuité cristalline.*

Dans le cas du cuivre formé par dépôt cathodique sur la surface du cuivre polie électrolytiquement, les microcristaux déposés se développent en héritant de ceux du support. Ce fait a été montré nettement au microscope métallographique ([3]). Nous avons observé ce phénomène d'épitaxie à l'échelle submicroscopique. Le réseau du cuivre s'accorde parfaitement avec celui du laiton β. L'arrangement des atomes sur le plan (211) est compréhensible à partir des figures 8 et 9. L'orientation relative entre les cristaux précipités et celui du cristal du support est

$$(111)_{Cu} // (110)_{\beta} \quad \text{et} \quad [110]_{Cu} // [111]_{\beta},$$

(y compris deux orientations du cube à faces centrées due à la macle). C'est-à-dire le plan où les atomes se distribuent de la manière la plus dense, est parallèle à l'autre et la direction dans laquelle les atomes s'arrangent de la manière la plus dense est parallèle à l'autre. C'est le cas général de l'orientation relative existant entre le cristal cubique à faces centrées et le cristal cubique centré. Dans le cas présent, la distance entre ces plans et celle entre deux atomes dans cette direction-là s'accordent parfaitement. Donc, on peut conclure qu'il y a une continuité cristalline dans le sens submicroscopique.

Il se pose la question de savoir si une couche d'oxyde se trouve sur la surface métallique polie électrolytiquement. Il est observé souvent que l'oxydation est plutôt due aux manipulations postérieures au polissage, c'est-à-dire qu'après avoir sort l'échantillon du bain Jacquet, celui-ci s'oxyde au cours du lavage à l'eau ou de l'exposition à l'air ([7]). Mais, dans notre essai III (*b*), la précipitation a été effectuée sans provoquer de risque d'oxydation en dehors du bain. La présence du film d'oxyde qu'on observe dans ce cas également semble montrer l'oxydation de l'échantillon au cours du polissage électrolytique (*). Mais ce film n'empêche pas la continuité cristalline. Donc, on peut conclure que la surface métallique polie électrolytiquement montre la vraie caractéristique du métal de support sur la précipitation électrolytique, quoiqu'il y ait là un film mince d'oxyde.

5. Conclusion.

Nous avons constaté que le cristal du cuivre peut se développer sous forme de réseau hexagonal compact à l'état de film mince. Ce fait est dû à la ressemblance structurale du réseau cubique à faces centrées à celui hexagonal compact. Donc, trois sortes de cristaux qu'on peut imaginer dans ce cas s'accroissent. L'emploi du plan (211) du laiton β a été utile pour prouver ce fait.

Je tiens à remercier M. le Professeur J. J. Trillat de l'intérêt qu'il a porté à ce travail et M. P. A. Jacquet de sa critique précieuse.

(*) Pour confirmer définitivement cette conclusion, il faudrait encore quelques expériences.

BIBLIOGRAPHIE

(1) P. A. Jacquet. — *Trans. Electrochem. Soc.* (1936), **69**, 629 ; *Bull. Soc. Chim.*, (1936), **3**, 705.
N. Takahashi. — *Bull. I. P. C. R.* (en japonais) (1943), **22**, 1.
(2) N. Takahashi. — *C. R. Acad. Sci.* (1952), **234**, 1619.
(3) P. A. Jacquet. — *Rev. Métall.* (1938), **35**, 41.
(4) N. Takahashi. — Oyobutsuri (en japonais), (1948), **17**, 212 ; *Métaux et Corrosion* (1950), **25**, 37.
(5) W. Cochrane. — *Proc. Phys. Soc.* (1936), **48**, 723.
(6) H. Lipson et O. Edwards. — *Proc. Roy. Soc.* (1942), A **180**, 268.
A. J. C. Wilson. — *Proc. Roy. Soc.* (1942), A **180**, 277.
(7) W. Kranert, K. H. Leise et H. Raether. — *Z. Phys.* (1944), **122**, 268.
G. I. Finch. — *Congrès International de Microscopie Electronique*, Paris, septembre 1950.

PROPRIÉTÉS SEMI-CONDUCTRICES DU BORE

par J. LAGRENAUDIE
École Normale Supérieure - (Physique)

Manuscrit reçu le 22-9-53

SOMMAIRE

Le bore a un pouvoir réflecteur de 0,29 environ en visible et infrarouge proche, un travail d'extraction du même ordre que le molybdène, et semble présenter deux formes quadratiques, dont l'une déjà connue et l'autre nouvelle.

Les études déjà effectuées à l'E. N. S. sur le bore ont concerné ses propriétés photoélectriques, sa variation de résistance avec la température et sa transparence en visible et infrarouge. Ici seront étudiés le pouvoir réflecteur, l'émissivité électronique et la structure cristalline. Les échantillons disponibles sont de trois types :

A : Bore très pur obtenu par dissociation de BBr^3 chez M. le Professeur HACKSPILL, en 1933.

B : Bore fondu au laboratoire de M. TROMBE, tiré du B amorphe.

C : Bore déposé sur verre par cracking de B^2H^6, vers 550° C.

1. Pouvoir réflecteur en visible et infrarouge.

Des mesures de répartition spectrales du pouvoir réflecteur, dans le visible et l'infrarouge, de 0, 5 μ à 15 μ environ, ont été effectuées avec un Perkin, auquel était adjoint un système de deux miroirs, un plan et un concave, travaillant à incidence moyenne de 45° (lumière incidente non polarisée) ; le faisceau incident était ainsi concentré, soit sur le corps étudié, soit sur un miroir témoin, formé d'une lame de verre revêtue d'aluminium évaporé, puis, par le miroir concave, concentré à nouveau, pour entrer dans la boîte où se trouve le prisme. Celui-ci était en sel gemme. La réflexion sur le corps étudié ou le témoin était presque normale; la température de la pièce était de 22° C environ.

On obtient ainsi le pouvoir réflecteur relatif, par rapport à celui de Al évaporé, à un facteur constant près. Les seuls échantillons de bore ayant une dimension suffisante pour cette observation étaient de provenance B et avaient déjà été étudiés pour détermination de la constante diélectrique ; ils avaient été dressés et polis sur meule métallique avec du, corindon, selon la technique du polissage des rubis, et présentaient un poli spéculaire avec cependant quelques cavités ou rayures selon l'observation microscopique. Le pouvoir réflecteur mesuré est donc au plus égal à la valeur théorique.

Compte tenu de ce que le pouvoir réflecteur absolu de Al augmente légèrement de 1 μ à 12 μ (v. *International Critical Tables*) et que le pouvoir relatif $\frac{B}{Al}$ augmente légèrement en allant de l'infrarouge au visible, on peut estimer, en raison des incertitudes expérimentales et de la grande difficulté de retrouver deux courbes identiques pour le même échantillon, que le pouvoir réflecteur absolu du bore étudié ici, qui est assez impur, reste constant, du visible jusqu'à l'infrarouge moyen, à la traversée du seuil d'absorption qui avoisine 1 μ.

Pour la mesure du pouvoir réflecteur absolu, où il est nécessaire d'avoir un dispositif optique très précis, on a utilisé un microcsope à réflexion minéralogique, mis en œuvre au Muséum d'Histoire Naturelle pour les observations quantitatives sur minéraux opaques. La mesure se fait par comparaison avec un bloc de silicium étalon, de pouvoir absolu bien connu, grâce à une cellule au sélénium ; la lumière utilisée était blanche, ce qui a peu d'inconvénients ici, puisque le bore étudié et le témoin Si ont des pouvoirs absolus à peu près constants. Le témoin possède, à l'échelle microscopique, une surface plus lisse que celle du Bore, qui a quelques trous, craqûres ou fissures.

La valeur la meilleure trouvée ainsi pour le pouvoir réflecteur du bore, en visible et infrarouge proche, est 0,28 environ, ce qui correspond, selon la formule de FRESNEL et pour un domaine spectral où il y a transparence, à un indice $n \sim 3{,}25$ et une constante diélectrique $k \sim 10{,}6$, qui sont des valeurs par défaut.

Sur les mêmes échantillons, la constante diélectrique avait été mesurée vers 500 kiloherz (capaci-

mètre ROHDE et SCHWARZ) et trouvée de 13 environ, ce qui est une valeur par excès pour un corps hétérogène, rendu suffisamment isolant par refroidissement. On peut donc admettre que la vraie valeur de la constante diélectrique est voisine de 12 et indépendante de la fréquence ; le pouvoir réflecteur correspondant serait, dans un domaine de transparence, de 0,30 environ.

En dehors des échantillons polis précédents, de taille assez grande (> 5 mm), ont été étudiés au microscope à réflexion en lumière blanche, un échantillon de bore HACKSPILL et deux morceaux de bore fondu, polis selon le même procédé, mais trop petits pour se prêter à l'étude de répartition spectrale du pouvoir réflecteur.

Leur pouvoir absolu moyen avoisine la même valeur de 0,28 trouvée sur les précédents ; en particulier, bien que très pur, le bore HACKSPILL a un pouvoir réflecteur égal au plus grand de ceux trouvés sur les échantillons de bore fondu ; les impuretés de ceux-ci semblent donc sans influence ici.

En dehors de la mesure du pouvoir réflecteur, l'observation au microscope minéralogique a décelé, sur un échantillon de bore fondu, des grains allongés, moins brillants que le fond dans lequel ils sont noyés et qui semble amorphe.

Une observation beaucoup plus nette a été faite sur la tranche de morceaux de bore fondu, en dehors de la face plane polie ; on aperçoit ainsi à fort grossissement des cristaux à faciès allongé ou lamellaire, présentant des aspects d'escaliers, ou de cannelures, dans le sens de l'allongement. Il s'agit peut-être de cristaux accolés, formés au cours de la solidification du bore.

2. Observations au microscope électronique.

Des observations ont été faites sur échantillons de bore fondu, taillé et poli, et de bore de cracking, par M. SEPTIER, du laboratoire de Radioélectricité, avec un microscope électronique à réémission, les diverses plages observées correspondant à des émissivités différentes.

Au début, on observe toujours un aspect flou, comportant de nombreux points brillants, même dans le cas de bore de cracking, qui est très pur chimiquement ; on les attribue à des impuretés superficielles. En poussant progressivement le chauffage et le maintenant plusieurs minutes au-dessus de 1.300° C, on assiste à une apparence de recristallisation, qui, dans le cas du bore de cracking, pseudo-amorphe avant chauffage, se manifeste par des contours grossièrement polygonaux ; à l'intérieur apparaissent de nombreuses stries parallèles alternativement claires et sombres, traduisant l'accolement régulier de petits cristaux lamellaires.

Dans le cas du bore fondu, qui était déjà cristallisé, le chauffage, au microscope électronique, fait seulement apparaître des formes polygonales, sans qu'on puisse affirmer une modification des cristaux primitifs.

Par comparaison visuelle avec LaB^6, dont le travail d'extraction est d'environ 2,65 eV, on a estimé que, pour le bore fondu, le travail d'extraction vers 1 200° C, correspondant à la même émission que celle de LaB^6 à 900° C, est de 3,4 eV environ. Ce qui semble anormalement faible, même si le bore devient de type *n* (alors qu'à température ordinaire, il apparaît de type *p*) ; cette anomalie doit s'expliquer par impuretés superficielles, telles que Al et Cr, résiduelles du polissage mécanique, qui avait été effectué au corindon et à l'oxyde de chrome.

Dans le cas du bore de cracking, une paillette, collée sur lame de molybdène, a donné une émissivité du même ordre que celui-ci vers 1.500° C ; ceci fixe le travail d'extraction, vers 4,2-4,3 eV pour le bore porté à cette température, ce qui, en admettant qu'il soit devenu un semi-conducteur intrinsèque, est une valeur plausible et en meilleur accord avec les résultats obtenus sur du bore de cracking, à température ordinaire, par APKER et TAFT, qui avaient cherché le seuil de photo-émissivité. On doit noter cependant que, de même que l'énergie d'activation, la profondeur de la bande de conduction du bore par rapport au niveau zéro du vide, peut varier avec la température.

3. Structure cristalline du bore.

L'étude a été faite en diagramme DEBYE avec la raie k_α du cuivre, sur deux échantillons de bore HACKSPILL, cinq de bore fondu, non recuits, deux échantillons de bore de cracking, non recuits, enfin un échantillon de bore fondu et un de bore de cracking, tous deux recuits par bombardement au microscope électronique, en vue d'une recristallisation. Les résultats donnés par le bore fondu, recuit ou non, et par le bore HACKSPILL, sont en bon accord ; les anneaux DEBYE sont souvent ponctués, indiquant un grain cristallin assez gros dans le cas du bore HACKSPILL et du bore fondu recuit. Le bore de cracking non recuit est pseudo-amorphe et donne des anneaux flous correspondant généralement à un groupe d'anneaux intenses des autres échantillons.

Le spectre obtenu, dans le cas du bore fondu ou HACKSPILL, se décompose en deux : une première partie correspond aux raies trouvées par LAUBENGAYER et attribuées à une maille quadratique

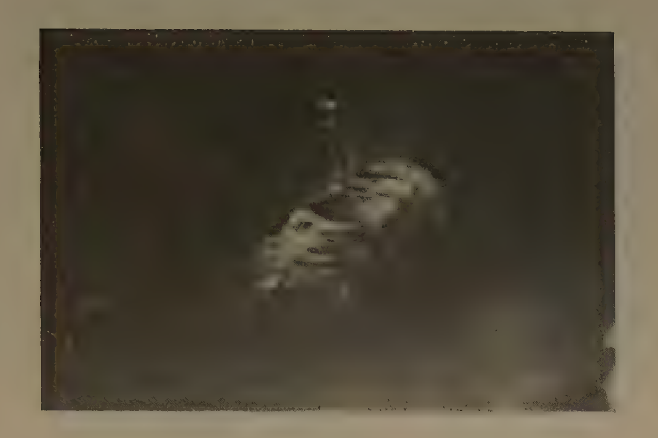


Fig. 1. — Bore fondu. Cristaux grossissement 70.



Fig. 2. — Bore fondu n° 1 grossissement 500. Après long chauffage et flash vers 1500 à 1600° C, au microscope électronique.

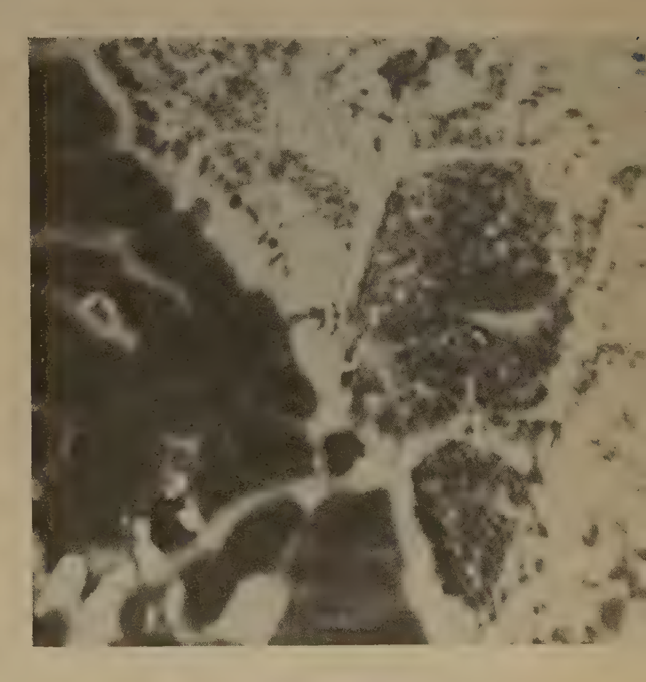


Fig. 3. — Bore fondu n° 2. Chauffage prolongé microscopique électronique vers 1500° C recristallisation grossissement 500.

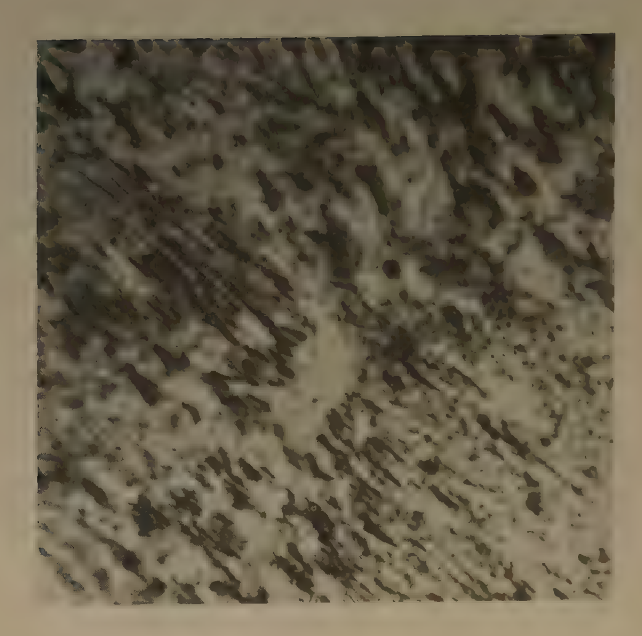


Fig. 4. — Bore de Cracking n° 1. Après chauffage prolongé au microscope électronique, vers 1200° C. Stries parallèles et taches émissives, grossissement 400.

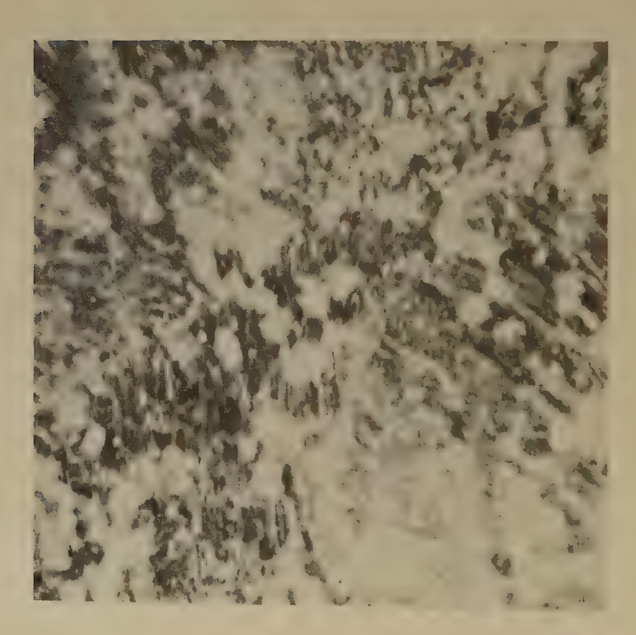


Fig. 5. — Bore de cracking n° 1. Après chauffage prolongé au microscope électronique, vers 1200° C. Stries régulières et taches émissives, grossissement 400.

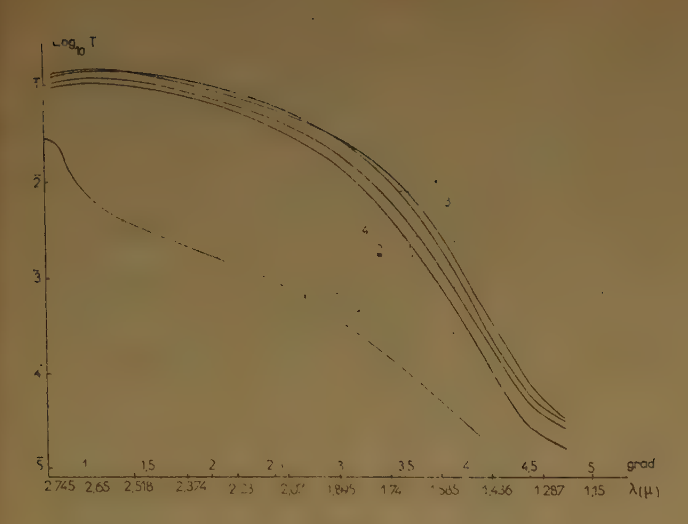


Fig. 6.

Transparence du Bore (Perkin avec prisme du verr)
1, 2, 3, 4, B. de cracking, sur verre
5. B. fondu, taillé en lam.
Température : 22° C

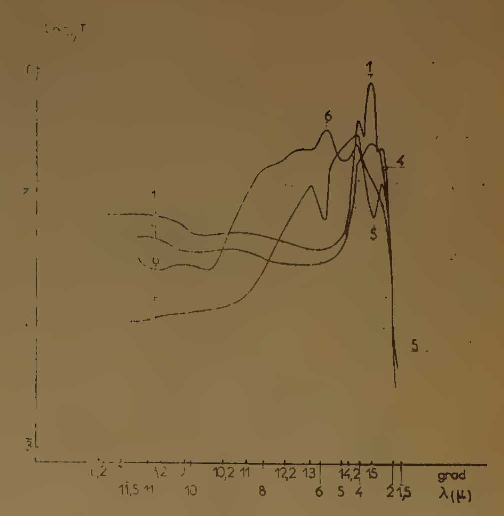


Fig. 7.

. ansparence de B de crackin ;
1,4 : sur verre
5,6 : sur NaCl
Perkin prisme Na

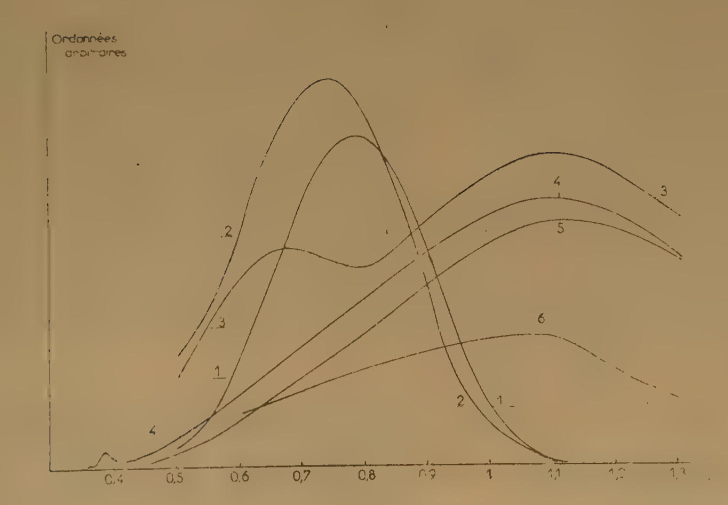


Fig. 8.

1. B Hackspill, Lampe W. Photoconductivité.
2. B Hackspill, Arc à charbon. Photoconductivité
3. B fondu mince. Arc à charbon. Photoconductivité
4. Arc à charbon. Etalonnage
5. Lampe W. Etalonnage
6. B de cracking n° 3. Photoconductivité Arc à charbon

Tableau comparatif des diagrammes Debye du bore

B. Hackspill et fondu non recuit				B. de cracking recuit	B. fondu recuit			d Å selon Laubengayer avec $a = 8,93$ Å ; $c = 10,13$ Å	d Å de la maille nouvelle avec indices
Diamètre	d Å	Int.	Références		Diam.	Int.			
10,2	11,53	*tf*	5		10		flou	10,13 (0-0-1)	
14,2	8,28	*m*	4-5		15		faible ponctué		8,28 (1-0-0)
15,8	7,45	*m*	2 3 4 5 6						7,45 (0-0-1)
21,2	5,56	*m*	1 2 3 4 6 8		21,4	*m*	ponctué		5,55 (1-0-1)
22,6	5,22	*i*	5	21,4 à 31,3				[5,29 avec (1-1-1)]	
23,4	5,04	*i*	1 2 3 4 5 6 8		24,2	*m*	ponctué	5,03 *ti* (0-0-2)	
25,4	4,65	*ti*	1 2 3 4 5 6 8	Anneau					4,62 (1-1-1)
27,1	4,36	*i*	1 2 3 4 5 6		26,2	*m*	ponctué	4,40 *ti* (2-0-0)	
28,7	4,11	*f*	5-6-8	flou et faible					4,14 (2-0-0)
30,3	3,90	*f*	1 2 3 4 5 6		29,4	*f*	ponctué	3,92 *ti* (1-1-2)	
32,1	3,68	*f*	4-6-8		32	*tf*	ponctué		3,71 (2-1-0)
33,5	3,53	<*m*	1 2 3 4 5 6	33,6 *ttf*	33,4	<*m*	ponctué	3,56 *f*	
37,5	3,16	*f*	2 3 5 6 8		37,5	*ttf*	ponctué		3,15 (1-1-2)
40,8	2,91	*f*	1 2 3 4 5 6		41,3	*tf*	ponctué		2,927 (2-2-0)
42,8	2,78	*m*	5-8		43,4	*tf*	ponctué		2,78 (2-0-2)
44	2,70	*f*	3-5					2,70 *f*	2,73 (2-2-1)
46	2,59	*m*	2 3 4 5 6 8		46	*tf*	ponctué	2,53 *i*	
48	2,49	*f*	2 3 4 5 8	48,1 *tf*	48,2	*tf*	ponctué		2,48 (0-0-3)
50	2,39	*m*	2 3 4 5 6 8		49,6	*tf*	ponctué	2,42 *ti*	
51,4	2,33	<*m*	5-6-8		51,2	*f*	ponctué	2,34 *f*	
52,3	2,29	*f*	1 2 3 4 8	52,3 ponctué					2,29 (1-1-3)
56,2	2,14	*tf*	1 3 4 6 8					2,19 *f*	
59	2,04	*tf*	2 3 4 5 6		60	*ttf*	ponctué	2,02 *i*	
61	1,98	*tf*	3 4 6 8						1,96 (3-3-2)
66,3	1,83	*f*	1 2 3 4 5 8		66,6	*ttf*	ponctué		1,85 (4-2-0)
69	1,76	*m*	1 2 3 4 5 6	68 *f* flou	68,3	*tf*	ponctué	1,74 *f*	
71,5	1,70	*tf*	2-3-4-5		69,8	*tf*	ponctué		1,73 (3-3-2)
73	1,67	*f*	2 3 4 5 6 8						1,68 (3-2-3)
75,8	1,61	*ttf*	2-3		75,6	*f*	ponctué		1,61 (5-0-1)
77,2	1,59	*tf*	3-6		77	*m*			1,58 (2-2-4)
79,5	1,55	*m*	1 2 3 4 5 6 8	79,1 *m*	79	*ttf*	ponctué	1,54 *f*	
80,8	1,524	<*m*	6	81,5 *f* ponctué					1,514 (5-0-2)
									(3-4-2)
84,4	1,46	*f*	2 3 4 5 6		85,4	*ttf*	ponctué		1,463 (4-4-0)
86,2	1,438	*m*	5-6					1,43 *i*	
87,2	1,423	*f*	1 2 3 4 5 6		87	*ttf*	ponctué		1,422 (5-2-2)
90,6	1,375	*f*	1 2 3 4 5 6		89,9	*tf*	ponctué	1,37 *m*	
93,2	1,34	*m*	2 3 4 5 6		92	*ttf*	ponctué		1,348 (3-3-4)
95,2	1,317	*tf*	2 3 4 5 6	95 *m* ponctué	93	*ttf*	ponctué		1,32 (5-3-2)
97	1,296	*f*	2 3 4 5 6		96,2	*ttf*	ponctué	1,30 *f*	1,314 (4-2-4)

Nota. — Les raies suivantes non reproduites sont toutes faibles. Les références notées dans la première colonne se rapportent aux échantillons étudiés : 1-2-3-4-8 : bore fondu ; 5-6 : bore Hackspill.

$a = 8,73$ Å $c = 10,13$ Å, mais avec une période de $\frac{c}{2}$; un échantillon de bore Hackspill et un de bore fondu, recuit, donnent un anneau très petit, attribuable à un paramètre de 10,13 Å au lieu de 5,06 ; la période réelle semble être de 5,06, mais avec possibilité d'une surstructure, avec période double ; Laubengayer signale l'existence d'une mâcle en cristaux aciculaires, mais pense que l'apparence de mailles à paramètres multiples est peut-être due à des dislocations ordonnées ; on ne peut actuellement établir de lien direct entre ceci et l'apparence de lamelles alternées obtenues par recristallisation du bore de cracking ; il y a peut-être simple accolement de cristaux allongés. On doit rapprocher ces observations de celles de cristaux présentés par un morceau de bore fondu, déjà indiquées.

La deuxième partie du spectre d'anneaux Debye est formée de raies qu'on pourrait assez bien attribuer à une maille quadratique, inédite dans la litté-

rature, avec $a' = 8{,}28$ Å et $c' = 7{,}45$ Å environ ; les raies correspondantes ont été recalculées à partir des indices de MILLER. Le recuit effectué sur le bore fondu et le bore HACKSPILL avait pour but d'élucider le polymorphisme du bore, mais même après chauffage prolongé, on retrouve les deux catégories de raies ; dans le bore fondu, il n'y a pas disparition d'une forme au profit de l'autre, mais dans le bore de cracking, la forme de LAUBENGAYER semble se développer préférentiellement. Les formes quadratiques et hexagonales de NARAY-SZABO n'ont pas été retrouvées ; le bore aurait ainsi quatre formes cristallines en plus de l'amorphe.

Des mesures de densité faites sur le bore fondu ont donné une valeur de 2,3 environ, en accord avec le bore HACKSPILL selon la littérature.

On a, dans le dépouillement des spectres, écarté des raies suspectes attribuées, soit au quartz (cas du bore fondu), soit au molybdène (bore recuit sur plaque de Mo), mais il y a sans doute, selon le bore HACKSPILL, très pur et servant de témoin, coïncidence avec certaines raies authentiques du bore.

4. Discussion.

La présence apparente de deux formes différentes dans le bore HACKSPILL, qui, selon les propriétés électriques, est le plus voisin de l'état intrinsèque parmi tous les échantillons étudiés jusqu'ici, montre que les énergies d'activation des deux formes sont pratiquement égales ; les divergences souvent trouvées dans la littérature, au sujet de cette énergie, sont attribuables plutôt à des impuretés chimiques ou des défauts de réseau ; d'autre part, le bore de cracking, déposé vers 550° C sur verre et pseudo-amorphe, même s'il est chimiquement pur, est très différent du corps solide théorique, et il n'est pas étonnant que les valeurs trouvées à son sujet soient assez éloignées de celles que donne le bore HACKSPILL ; les bandes d'énergie peuvent devenir floues, avec un grand nombre de niveaux d'impuretés physiques dans la bande interdite, pour le cas du bore de cracking.

Une détermination quantitative de la sensibilité spectrale, au point de vue photo-conductivité, a été effectuée sur un échantillon de bore HACKSPILL, un de bore de cracking, et un de bore fondu taillé en lame mince ; la mesure a été faite avec ampli accordé à 125 p/s, et lumière d'un arc à charbon, hachée à même fréquence. Pour le bore HACKSPILL, on trouve un seuil net au voisinage de 1,1 μ (au delà il n'y a plus sensibilité perceptible), ce qui correspond à une énergie d'activation optique, vers 300° K, de 1,12 eV ou un peu plus, en raison de la largeur de fentes du spectrographe ; par mesures thermiques, l'énergie d'activation, valable pour le zéro absolu, a été déterminée de 1,28 eV environ.

On en déduit une variation de l'énergie d'activation avec la température d'environ -5.10^{-4} eV/°C ; dans la littérature est indiqué le taux -4.10^{-4} eV/°C, qui correspondrait ici à un seuil à 1,06 μ, qui est en bon accord avec la courbe expérimentale ; ce seuil correspond à la disparition du signal du côté des grands λ et non à sa chute de moitié à partir du maximum ; on peut penser que dans le bore HACKSPILL, qui est bien cristallisé, avec grains assez gros, et qui est très pur, les bandes d'énergie ont des limites nettes.

Au contraire, sur le bore fondu taillé en lame moins pur, l'on trouve une courbe spectrale à deux bandes, une dans le visible, maximum vers 0,7 μ ; l'autre en infrarouge, autour de 1,1 μ ; cette dernière l'emporte dans le cas du bore de cracking qui a été étudié en même temps, et où les impuretés à énergie d'activation élevée semblent jouer un rôle prédominant ; les mesures effectuées sur divers éhantillons de bore au point de vue thermique, ont montré d'ailleurs, à diverses reprises, l'existence d'impuretés à énergie de l'ordre du volt, qui sont peut-être des défauts de réseau.

Des mesures de transparence en visible et infrarouge sur bore de cracking, déjà faites à l'E. N. S., ont été reprises de façon plus précise avec un Perkin à prisme de verre ou NaCl ; on trouve une augmentation lente de l'absorption, de 2 à 1 μ, au lieu du seuil net que donnerait un corps très pur. Dans le cas du bore fondu taillé en lame, don il a été question ci-dessus, on trouve une courbe d'absorption analogue avec une bande large au voisinage de 2,5 μ, attribuable à divers niveaux d'impuretés.

Je tiens à remercier M. le Professeur ROCARD, Directeur du Laboratoire de l'Ecole Normale, ainsi que M. TROMBE, Directeur de Recherches, et M. WYART, qui m'a conseillé dans la recherche cristallographique. Je remercie aussi M. FREYMANN qui m'a procuré le bore HACKSPILL, et MM. SEPTIER, du Laboratoire de Radioélectricité, et PROUVOST du Museum, ainsi que M. DELBORD, Directeur du Service I. R. T. du C. N. E. T.

BIBLIOGRAPHIE

FAN et BECKER. — *Conférences de Reading*, 1950.
APKER et TAFT. — *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 1462.
LAUBENGAYER. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1943, **65**, **2**.
HOARD. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 1892.
NARAY-SZABÓ. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1949, **71**,
FRIEDRICH. — *Washington meeting of the Amer. Phys. Soc.*, 1953,
SHAW. — *North Carolina meeting of the Amer. Phys. Soc.*, 1953.
MOSS. — *Photo-Conductivity in the Elements.*

QUELQUES RÉACTIONS D'ÉCHANGE ISOTOPIQUE EN MILIEU NON AQUEUX

par Mme Dora PESCHANSKI
(Laboratoire de Chimie C, Sorbonne)

Manuscrit reçu le 28-9-53

SOMMAIRE

L'étude de l'échange isotopique entre $Fe^{(II)}$—$Fe^{(III)}$ et $Hg^{(I)}$—$Hg^{(II)}$ en solution alcoolique donne des résultats comparables à ceux obtenus en solution aqueuse, par des nombreux auteurs.

L'échange isotopique entre ions de valences différentes du même métal a été surtout étudié en solution aqueuse. La cinétique de réaction entre espèces chargées est, *a priori* (1), très influencée par la constante diélectrique du milieu. D'après Scatchard (1), la vitesse d'une réaction en solution entre deux ions de même signe diminue quand la constante diélectrique du milieu décroît. Certains auteurs ont trouvé que l'échange isotopique entre ions de valences différentes du même métal comme, par exemple entre $Fe^{(II)}$ et $Fe^{(III)}$, $Hg^{(I)}$ et $Hg^{(II)}$ et autres est très rapide dans l'eau dont la constante diélectrique est assez élevée. Il m'a semblé intéressant de voir si la variation de cette constante se traduit par des effets mesurables sur la cinétique de ces réactions.

La plupart des sels étudiés ont été préparés à l'état de perchlorates solides, qui sont relativement plus solubles dans les solvants non aqueux que les autres sels minéraux.

Système $Fe^{(II)}$ — $Fe^{(III)}$

Le perchlorate ferrique solide a été préparé par deux méthodes différentes : 1) par action du perchlorate de baryum sur un excès de sulfate ferrique solide et 2) par dissolution de $Fe(OH)_3$ fraîchement préparé, dans l'acide perchlorique 3 N. Les solutions de $Fe(ClO_4)_3$ ainsi obtenues ont été évaporées partiellement au bain-marie, puis soumises à un vide prolongé sur H_2SO_4. Le perchlorate ferrique cristallise avec six molécules d'eau. Les cristaux sont blancs. Une légère teinte rougeâtre leur est conférée par des quantités minimes d'hydroxyde ferrique, qui est facilement éliminé par filtration, après dissolution.

Le perchlorate ferreux cristallisé a été obtenu par évaporation dans le vide (à froid) d'une solution de perchlorate ferreux préparée par dissolution de la poudre de fer R. P. dans l'acide perchlorique 9,5 N, dilué au tiers avec de l'alcool éthylique. Le perchlorate ferreux cristallise également avec six molécules d'eau. Les cristaux sont blancs verdâtres et ne se conservent qu'en l'absence d'air et d'humidité.

Le ^{59}Fe (période 47 jours) fourni par le C. E. A. a servi d'indicateur radioactif.

Le fer bivalent a été séparé, après échange, du fer trivalent par chromatographie sur colonne d'alumine. Quand on verse une solution des perchlorates ferreux et ferrique dans l'alcool absolu sur une colonne d'alumine, on voit apparaître sur cette colonne deux zones colorées, séparées par une large zone blanche. La zone supérieure est marron clair, la zone inférieure verdâtre et elle est entièrement éluable avec des quantités suffisantes d'alcool. L'analyse de l'éluat indique la présence exclusive et totale de $Fe^{(II)}$ mis en solution. La zone supérieure ne se déplace pas par l'alcool ; j'ai employé HCl N/10 pour la faire passer en solution. Après avoir oxydé la partie de l'éluat contenant les ions ferreux avec de l'eau oxygénée en présence de HCl, précipité séparément le fer à l'état de $Fe(OH)_3$ et calciné, j'ai mesuré l'activité spécifique des deux précipités au compteur Geiger-Muller.

A 20° et 0°, en variant la concentration globale du fer de 0,2 à 0,002 M, l'échange est complet en mélangeant les deux solutions juste avant la mise sur la colonne. L'activité est uniformément distribuée entre les deux espèces.

L'alumine pour « chromatographie » du commerce contient des petites quantités de fer trivalent. On s'en rend compte facilement en versant sur une colonne préparée avec cette alumine une solution de ferrocyanure de K. Il la colore uniformément en bleu. Après passage sur une telle colonne d'une solution contenant du fer ferreux et ferrique de concentration égale, on trouve que le $Fe^{(II)}$ initialement inactif est devenu plus actif que le $Fe^{(III)}$, initialement actif. Celui-ci a échangé pendant l'élution à HCl N/10 avec le fer de l'alumine l'activité qui lui est restée après échange avec le $Fe^{(II)}$. L'écart entre les activités spécifiques de $Fe^{(II)}$ et $Fe^{(III)}$ après élution était d'autant plus grand que la concentration de la solution était plus faible. L'échange entre le $Fe^{(II)}$ et $Fe^{(III)}$ de la solution est donc survenu avant la mise sur la colonne, c'est-à-dire dans un temps $\leqslant$ 5 secondes.

Ainsi, en versant sur une colonne contenant 30 grammes d'alumine un mélange (dans l'alcool absolu) de 2 cc $Fe^{(II)}$ 0,2 M inactif et de 2 cc $Fe^{*(III)}$ 0,2 M, l'activité de 20 mg de Fe_2O_3

provenant de la fraction alcoolique bivalente donnait 540 coups minute ; la même quantité d'oxyde ferrique de la fraction éluée à l'acide chlorhydrique ne marquant que 390 coups minute, l'étalon donnant 1.100 coups minute. Il y avait donc dans cette alumine du fer trivalent soluble dans HCl N/10 0 gr. 03 par 100 grammes d'alumine.

Toutes les autres séparations par chromatographie sur colonne ont été effectuées sur une alumine traitée préalablement à l'acide chlorhydrique N/2 jusqu'à réaction faiblement acide, puis lavée abondamment à l'eau jusqu'à disparition d'ions Cl^-, et finalement par le solvant dans lequel on a étudié l'échange. Après séparation sur des colonnes traitées, « l'anomalie » signalée plus haut n'apparaissait plus.

L'échange était aussi complet à 20° et 0° entre $FeCl_2$ et $FeCl_3$ de concentration comprise entre 0,05 et 0,01 M dans l'alcool absolu. L'élution du chlorure ferreux était plus pénible que celle du perchlorate et nécessitait des quantités supérieures d'alcool.

J'ai essayé de séparer par chromatographie un mélange de $FeCl_2$ et $FeCl_3$ dans l'acide acétique glacial. Les trois éluants employés : acide acétique glacial, eau et alcool éthylique faisaient passer simultanément le fer dans ces deux états de valence. Des essais de séparation par le cupferron sont aussi restés infructueux, car le cupferron en solution aqueuse précipitait tout le fer dans l'acide acétique à l'état de complexe ferrique.

L'échange isotopique entre $Fe^{(II)}$ et $Fe^{(III)}$ est donc très rapide dans l'alcool éthylique comme dans l'eau, dans des conditions analogues de concentration et de température. La diminution de la constante diélectrique du milieu dans le rapport de 1 à 3 (la constante diélectrique de l'alcool éthylique à 5 % d'eau (*) étant égale à ~ 27 et celle de l'eau à ~ 80) n'exerce pas d'effet retardateur mesurable sur l'échange entre $Fe^{(II)}$ et $Fe^{(III)}$ aux températures et concentrations indiquées.

Système $Hg^{(I)}$ — $Hg^{(II)}$

Le perchlorate mercurique solide a été préparé par dissolution de HgO rouge dans $HClO_4$ 3 N à froid, évaporation au bain-marie et cristallisation sous le vide d'une trompe à eau en présence de P_2O_5. Après deux recristallisations et séchage jusqu'à poids constant, la composition des cristaux obtenus correspondait à la formule $Hg(ClO_4)_2 \cdot 4\ H_2O$. Ils fondent à 40° et perdent deux molécules d'eau à 100° en se décomposant partiellement.

Le perchlorate mercureux a été préparé par dissolution dans $HClO_4$ 3 N de Hg_2O fraîchement obtenu par action de la soude sur Hg_2SO_4 solide. La solution ne contenait pas de mercure bivalent. La cristallisation a été effectuée d'une façonn analogue à celle indiquée plus haut ; la composition du sel cristallisé, séché dans le vide, correspondait à la formule $HgClO_4 \cdot 1{,}5\ H_2O$ ou $Hg_2(ClO_4)_2 \cdot 3\ H_2O$. L'analyse indiquait un léger excès d'ions ClO_4^-. Le perchlorate mercureux solide est très stable et laissé pendant quatre jours à 108° ne s'oxyde pas et ne perd pas son eau de cristallisation.

Le perchlorate mercureux est soluble dans les alcools : méthylique, éthylique et la glycérine. Il est très peu soluble dans le dioxane et l'acide acétique glacial ; il subit une dismutation, à la longue, dans l'acétone et immédiatement dans l'alcool butylique ; il est insoluble dans l'éther, le chloroforme, le toluène et l'alcool butylique tertiaire.

Le perchlorate mercurique est soluble dans l'alcool méthylique, dans le dioxane, un peu soluble dans le toluène et la glycérine. Il est réduit très rapidement à l'état de mercure monovalent dans l'alcool éthylique et dans l'acétone.

Le choix du solvant est donc assez limité et la plupart des expériences d'échange ont été effectuées dans l'alcool méthylique.

Les méthodes de séparation des deux états de valence du mercure étaient les suivantes : chromatographie sur colonne d'alumine, chromatographie et électrophorèse sur papier, et précipitation de $Hg^{(I)}$.

a) *Chromatographie sur colonne d'alumine.* — Quand on fait couler un mélange des perchlorates de mercure mono- et bivalent dans l'alcool méthylique sur une colonne d'alumine et qu'on élue avec de l'alcool méthylique, la totalité du mercure est recueillie à l'état de Hg monovalent. Si on élue avec $HClO_4$ N/10, en séparant fréquemment les fractions successives, on recueille tout d'abord la presque totalité de $Hg^{(I)}$. Dans les fractions suivantes, on trouve un mélange de $Hg^{(I)}$ et $Hg^{(II)}$, dont la concentration globale correspond à la totalité de $Hg^{(II)}$ mis en solution et où le rapport de poids $\frac{Hg^{(I)}}{Hg^{(II)}}$ est régulièrement égal à 1/3.

Une partie de $Hg^{(II)}$ est donc réduite sur la colonne au fur et à mesure de son élution.

Les solutions des perchlorates de mercure mono- et divalent de concentration 0,05 M à 0,01 M (dans l'alcool méthylique), maintenues à 0°, dont une seule a été marquée par ^{205}Hg (période 51,5 jours, fourni par C. E. A.) ont été rapidement mélangées et versées sur la colonne. Le passage de 10 à 20 cm^3 de solution sur la colonne, soumise à un léger vide, durait une à deux minutes. La durée de contact ne dépassait donc pas trois minutes, si on admet que la séparation entre $Hg^{(I)}$ et $Hg^{(II)}$ s'est produite

(*) Les six molécules d'eau de cristallisation des perchlorates de fer solides représentaient au maximum 5 % du solvant.

au moment du passage du liquide sur la colonne. L'activité spécifique de $Hg^{(I)}$ provenant des premières fractions était égale à celle de $Hg^{(II)}$ et $Hg^{(I)}$ des fractions ultérieures et à la moitié de l'activité spécifique initiale. L'échange est donc complet dans ces conditions expérimentales.

b) Chromatographie ascendante sur papier. — Le mode opératoire était le suivant : sur une feuille de papier pour chromatographie d'ARCHES, de 31 cm de largeur et 20 cm de hauteur, j'ai étalé à 2 cm du bord inférieur, aussi uniformément que possible, en laissant écouler d'une pipette au centième de cm^3 une quantité mesurée $\leqslant 0,1$ cm^3 de solution contenant du mercure mono- et divalent. Aussitôt après, la feuille était placée dans un bac recouvert contenant un éluant. Après un temps d'ascension plus ou moins long (en fonction de la composition de l'éluant et de la température), quand la ligne de front du liquide montait à 15 cm environ, on mesurait l'activité de toute la surface du papier (cm^2 par cm^2).

Les chromatogrammes insensibles aux réactifs chimiques (à cause de la faible concentration de Hg) tels H_2S et la diphénylcarbaside indiqués dans la littérature, et la fluoroscéine acide qui, comme j'ai pu le mettre en évidence, est un réactif du mercure et donne une coloration orangée avec $Hg^{(I)}$ et rosée avec $Hg^{(II)}$, étaient facilement révélables par mesure de radioactivité. Les quantités de Hg ainsi décelées étaient inférieures à 10^{-8} gr. par cm^2 de papier.

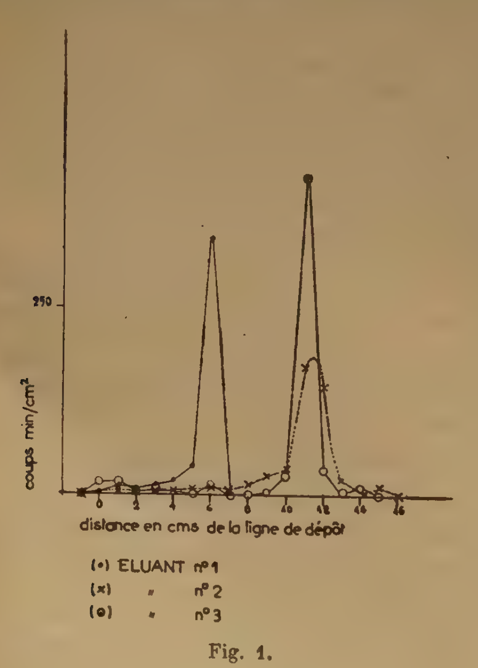


Fig. 1.

J'ai employé différents éluants : 1) un mélange d'alcool isopropylique et d'acide chlorhydrique [2] pour lequel le rapport R*f* (c'est-à-dire le rapport entre la distance parcourue par la substance et la distance parcourue par le solvant) pour $Hg^{(II)}$ est égal à 1,0 et pour $Hg^{(I)}$ à 0,0 ; 2) un mélange constitué par 3/4 d'alcool méthylique et 1/4 d'acide acétique glacial, dans lequel j'ai trouvé le R*f* de $Hg^{(II)}$ égal à 0,71 et celui de $Hg^{(I)}$ à 0,05 ; 3) une solution constituée par 50 cm^3 d'alcool méthylique et 2 cc HCl 6 N pour laquelle j'ai déterminé le R*f* de $Hg^{(II)}$ égal à 0,73 et de $Hg^{(I)}$ à 0,0. Mais tandis que le $Hg^{(II)}$ se déplace presque entièrement avec ce dernier éluant, il n'en est pas de même avec les deux autres (fig. 1). Pour mesurer le taux éventuel d'échange isotopique et pouvoir comparer avec l'activité initiale de la solution étalon ayant subi le même traitement du point de vue chromatographique, chaque feuille était divisée en deux parties par une fente de 1 cm de largeur sur presque toute la hauteur de la feuille. Sur une partie on étalait, comme il a été dit précédemment, 0,04 cm^3 d'une solution 0,05 M en $Hg^{(I)}$ et en $Hg^{*(II)}$. Sur l'autre partie était déposé 0,04 cm^3 d'une solution 0,05 M de $Hg^{*(II)}$. Le développement des chromatogrammes a été effectué dans l'éluant 3. Ainsi je devais, *a priori*, avoir des éléments de comparaison entre les activités de $Hg^{(II)}$ et $Hg^{(I)}$ après échange et l'activité totale de la solution avant l'échange. La figure 2 présente quelques résultats

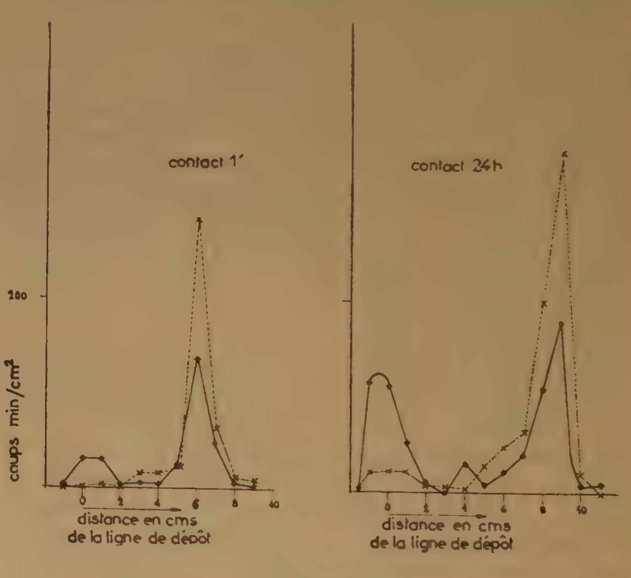


Fig. 2.

obtenus par cette méthode. En ordonnée, est porté le nombre des coups par minute par cm^2 en fonction de la distance de la ligne du dépôt des réactifs. Les courbes pleines représentent les activités mesurées des bandes portant des mélanges fraîchement préparés ou bien après un certain temps de contact des solutions. Les courbes pointillées se rap-

portent à l'activité des bandes de la partie du radiochromatogramme portant la solution étalon. Les nombreux essais ont donné des chromatogrammes assez analogues mais leur interprétation est délicate. Si on compare les activités des sommets des courbes correspondants aux endroits de dépôts maxima de $Hg^{(I)}$ et $Hg^{(II)}$, on est tenté d'admettre un échange très lent et évoluant avec la durée de contact des deux solutions. Mais en réalité, la mesure de l'activité de tout le chromatogramme montre la présence des quantités non négligeables de mercure en dehors des lieux de dépôts maxima et la comparaison cesse pour cela même d'être légitime. En outre, la comparaison de l'activité de $Hg^{(II)}$ initialement actif avant et après échange, indique une diminution presque toujours la même et égale à la moitié, que le temps écoulé après le mélange soit de 1 minute ou de 24 heures. Ce fait appuierait plutôt l'hypothèse d'un échange isotopique très rapide dans ces conditions opératoires.

c) *Chromatographie sur papier avec électrophorèse.* — 0,004 à 0,006 cm³ d'un mélange des perchlorates mercurique et mercureux 0,05 M dans l'alcool méthylique était déposé au milieu d'une bande de papier à chromatographie d'Arches de 18 cm de longueur et 1,5 cm de largeur, préalablement mouillé dans une solution de NaCl 1 N. Cette bande reposait sur une plaque de verre et ses bouts plongeaient dans deux verres contenant deux électrodes à charbon dans une solution de NaCl N. Dans ces conditions, le courant continu du secteur (110-120 v) donnait une intensité de 10 mA qui augmentait et atteignait 25 à 30 mA à la fin de l'expérience, d'une durée totale de 20 à 30 minutes. Cette augmentation de l'intensité était due au léger échauffement du papier. Pour éviter l'évaporation de la solution dont le papier était imprégné, la bande de papier était recouverte d'une autre plaque de verre sur toute la longueur émergeante. Au bout de 25 à 30 minutes, une grande partie du mercure II, mais jamais la totalité, s'est retrouvée du côté anodique du papier. La distance parcourue était dans ces conditions d'environ 4 cm. Des expériences à blanc effectuées avec des solutions ne contenant que de $Hg^{(II)}$ radioactif ont démontré que 13 à 14 % restent à l'endroit même où on a déposé la goutte du réactif. Une partie de $Hg^{(II)}$ est donc réduite quand elle est mise au contact avec le papier et ne migre pas sous l'influence du courant. Mais la séparation de deux états de valence du mercure est complète. Après électrophorèse, les zones du papier contenant $Hg^{(I)}$ et $Hg^{(II)}$ sont nettement distinctes et on n'observe pas de phénomène de « queue de comète ».

Toutefois, en séparant ainsi le mélange dans l'alcool méthylique des perchlorates de mercure mono- et divalents qui ne sont restés en contact que le temps nécessaire pour les mélanger, on trouve l'activité proportionnellement partagée sur les deux espèces. Ainsi, quand le mélange était équimoléculaire $[Hg^{(I)}] = [Hg^{(II)}] = 0{,}05$ M, l'activité de la partie du papier contenant $Hg^{(I)}$ (c'est-à-dire l'endroit de la bande où le mélange était déposé) était toujours supérieure à celle de la partie portant $Hg^{(II)}$, la différence correspondant à la quantité de $Hg^{(II)}$ réduite, quelle que soit la forme préalablement marquée par l'isotope radioactif. Tout se passait comme si un échange complet avait lieu avant la migration de $Hg^{(II)}$. Mais si je déposais, sur la bande mouillée au chlorure de sodium N, d'abord une quantité strictement mesurée d'une solution de $Hg(ClO_4)_2$ dans l'alcool méthylique et aussitôt après, au même endroit la même quantité de perchlorate mercureux, et je procédais ensuite à l'électrophorèse, $Hg^{(I)}$ n'acquérait que 20 % à 30 % d'activité totale (en tenant compte de la quantité du mercure II réduit). On verra, par la suite, qu'un fait semblable se produit quand on ajoute du perchlorate mercureux dans une solution contenant du perchlorate mercurique et du chlorure de sodium dans un rapport $\frac{Cl^-}{Hg^{(II)}} \geq 2$.

Ainsi, les résultats obtenus par les méthodes *a*, *b*, *c* montrent qu'un échange complet ou partiel a lieu entre $Hg^{(I)}$ et $Hg^{(II)}$ dans les conditions décrites. Mais aucune de ces méthodes ne nous permet de discerner si la réaction d'échange est survenue par le fait d'avoir mélangé les deux solutions ou si elle a eu lieu pendant le contact de la solution avec la phase adsorbante et l'éluant.

d) *Séparation par précipitation de $Hg^{(I)}$.* — La méthode de séparation par précipitation d'un des deux ions est la méthode la plus fréquemment employée dans l'étude d'échange isotopique, à cause de la commodité qu'elle présente au point de vue expérimental. Mais elle est très souvent critiquée et en effet ne donne pas la possibilité de connaître la véritable cause d'échange, spécialement dans les cas d'échange très rapide.

D'après les travaux antérieurs ([3], [4], [5]), l'échange entre $Hg^{(I)}$ et $Hg^{(II)}$, en solution aqueuse, après séparation par précipitation est toujours complet aussi bien à 20° qu'à 0° C, la durée de contact ne dépassant pas quelques secondes, les concentrations des ions étant même très faibles (10^{-5} M). L'échange est encore complet quand le précipitant ([4]) (NaCl ou Na_2CrO_4) est ajouté au perchlorate mercurique avant d'y verser la solution de perchlorate mercureux. Le taux d'échange est encore assez élevé quand on ajoute à un précipité de chlorure mercureux, âgé de 5 secondes ([4]), une solution d'un sel mercurique.

En séparant les perchlorates de $Hg^{(I)}$ et $Hg^{(II)}$ dissous dans l'alcool méthylique, aussitôt après les avoir mélangés, par précipitation de Hg_2Cl_2 au moyen d'une solution de NaCl dans l'alcool méthylique, j'ai aussi constaté un échange complet pour des concentrations globales en Hg de 0,05 à 0,001 M, à 17°, 5° et 0° C.

L'échange suivi par précipitation de Hg_2Cl_2, était encore complet entre $Hg(ClO_4)_2$ dissous dans le dioxane et $Hg_2(ClO_4)_2$ dans l'alcool méthylique et entre $Hg(ClO_4)_2$ et $Hg_2(ClO_4)_2$ dans l'acide acétique glacial (concentrations de $Hg^{(I)} = Hg^{(II)} = 0{,}001$ M).

Ainsi, les résultats obtenus avec des solutions de $Hg^{(I)}$ et $Hg^{(II)}$ dans les solvants autres que l'eau ne différaient guère de ceux obtenus en solution aqueuse. Mais la similitude cesse dans les cas suivants.

Quand on ajoute le précipitant, en l'occurence la solution de NaCl dans l'alcool méthylique à la solution du perchlorate mercurique en quantité telle que le rapport $\frac{2\,Cl^-}{Hg^{++}} > 1$, avant d'y verser le perchlorate mercureux, l'échange isotopique entre $Hg^{(II)}$ et $Hg^{(I)}$ n'est plus total, comme il se produit quand on opère en solution aqueuse. Le tableau I présente les résultats obtenus avec des solutions de concentration différente à 0° et 17°. Le taux d'échange observé, que l'on peut appeler « l'échange au temps 0 », varie faiblement avec la température ; il augmente quand la concentration globale du mercure augmente et il est total dès que le rapport $\frac{2\,Cl^-}{Hg^{(II)}}$ est $\leqslant 1$ (n° 1, 2). La différence observée entre l'échange dans l'eau et dans l'alcool méthylique pouvait être due à ce que l'échange entre Hg_2Cl_2 fraîchement précipité dans l'eau avec les ions mercuriques est plus rapide que dans l'alcool méthylique. Le taux d'échange après une minute de contact entre Hg_2Cl_2 solide et $Hg(ClO_4)_2$ en solution est égal à 26 % tandis que dans l'eau, dans les mêmes conditions, il est environ de 50 %. [4] Mais la raison pouvait être différente. En effet, quand on verse la solution de $HgClO_4$ dans un mélange contenant $Hg(ClO_4)_2$ + NaCl, on ne met plus en contact exclusivement des ions Hg_2^{++} avec des ions Hg^{++}. Il existe dans la solution des ions complexes de $Hg^{(II)}$ en équilibre avec les ions Hg^{++}. Les cas d'échange lent entre ions complexes et ions simples sont assez fréquents (*) et on pouvait supposer que le ou les complexes formés dans une solution de perchlorate mercurique en présence de NaCl exercent une influence retardatrice sur le processus d'échange et que cette influence est accentuée dans le milieu alcoolique. L'échange entre

TABLEAU I

Solvant : alcool méthylique

N°	T°C	$[HgClO_4].10^{-3}$	$[Hg^*(ClO_4)_2].10^{-3}$	$[NaCl].10^{-3}$	$\frac{2\,Cl^-}{Hg^{++}}$	t	Taux d'échange
1	0°	2.56	0,65	0,735	0,55	0	complet
2	0°	2,43	0,37	0,730	~ 1	30′	complet
3	0°	2,43	0,37	0,730	~ 1	0	complet
4	0°	1,04	0,71	2,00	1,4	0	43,4 %
5	0°	1,06	11,0	75,00	3,5	0	58 %
6	0°	1,06	21,0	130,00	3,0	0	60 %
7	15°	1,06	11,0	75,00	3,5	0	70,0 %
			$[Hg^*Cl_2].10^{-3}$		$\frac{2\,Cl^-}{[HgCl_2]}$		
8	15°	1,06	58,0	120,0	1,1	0	57 %
				Solvant : alcool éthylique			
9	17°	83,0	48,0	127,0	1,35	0	60 %
10	17°	83,0	10,0	160,0	8	0	63 %

TABLEAU II

T° = 0° C ; $[Hg^*(ClO_4)_2] = 9{,}68\ 10^{-3}$ M., $(HgClO_4) = 9{,}3\ 10^{-3}$ M. ; $(NaCN) = 8{,}68 . 10^{-3}$ M.

Temps en heures	$\frac{x_t}{x_\infty}$
1	0,67
3	0,75
5	0,81
7	0,88
9	0,93
10	0,94

(*) Voir, par exemple, les études sur l'échange entre $Ce^{(III)}/Ce^{(IV)}$ [6], $Sn^{(II)}/Sn^{(IV)}$ [7], $Sb^{(III)}/Sb^{(V)}$ [8].

$Hg^{(I)}$ et $Hg^{(II)}$ dans l'alcool méthylique est aussi très lent en présence de cyanure de sodium. Quelques expériences relatées dans le tableau n° II entre les solutions de perchlorate mercureux et de perchlorate mercurique en présence de cyanure de sodium ont montré que, même quand le rapport $\frac{CN^-}{Hg^{(II)}}$ est inférieur à 2, l'échange entre $Hg^{(I)}$ et $Hg^{(II)}$ n'est pas total, tout de suite après la mise en contact, même quand on sépare par précipitation par NaCl. L'évolution de l'échange avec le temps est relativement lente. Le temps de demi-échange dans les conditions expérimentales données est égal à 201 min.

A ce moment de mes recherches, j'ai eu connaissance d'un travail récent de WOLFGANG et DODSON ([5]) qui ont observé les mêmes faits en solution aqueuse et ont étudié d'une façon très complète la cinétique de l'échange entre $Hg^{(I)}$ et $Hg^{(II)}$ en présence de KCN. La comparaison de mes résultats partiels en solution alcoolique avec les leurs indique qu'il s'agit probablement du même phénomène. La question s'est posée alors de savoir quelle est l'espèce ou les espèces chimiques qui sont responsables de l'échange presque immédiat entre $Hg^{(I)}$ et $Hg^{(II)}$ dans certaines conditions et du retard apporté par la présence de l'agent complexant. Ces considérations m'ont conduit à déterminer, par des méthodes physico-chimiques appropriées, le ou les complexes existant dans des solutions aqueuses de perchlorate mercurique et des ions chlore et cyanure et éventuellement à rechercher leurs constantes de stabilité dans des conditions données. Les résultats de cette étude, ainsi que les conclusions qu'on peut en tirer, en vue d'expliquer le mécanisme d'échange isotopique entre $Hg^{(I)}$ et $Hg^{(II)}$ seront publiés dans un prochain mémoire.

Laboratoire de Chimie C à la Sorbonne.

BIBLIOGRAPHIE

(1) G. SCATCHARD. — *Chem. Recs.* (1932), **10**, 229.
(2) M. LEDERER. — *Chromatographie Minérale*, Hermann et Cie éditeurs (1952).
(3) M. HAISSINSKY et M. COTTIN. — *J. Chim. Phys.* (1946), **46**, 476.
(4) E. L. KING. — *J. A. C. S.* (1949), **71**, 3553.
(5) R. L. WOLFANG et R. W. DODSON. — *J. of Phys. Chem.* (1952), **56**, 872.
(6) J. GRYDER et R. W. DODSON. — *J. A. C. S.* (1949), **71**, 1894.
(7) J. WHITNEY, C. BROWNE, H. MC COMMEL et N. DAVIDSON. — *Brookhaven conference Rep.*, 1948, p. 196 (cité d'après M. HAISSINSKY, *J. Chim. Phys.* (1950), **47**, 971).
(8) N. BONNER. — *J. A. C. S.* (1949), **71**, 3909.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ÉCHANGE ISOTOPIQUE ENTRE $Hg^{(I)}$ ET $Hg^{(II)}$ EN SOLUTION AQUEUSE

par Mme Dora PESCHANSKI
(Laboratoire de Chimie C, Sorbonne)

Manuscrit reçu le 28-9-53

SOMMAIRE

La détermination des constantes d'équilibre de quelques réactions entre le mercure bivalent et les ions chlore et cyanure a conduit à l'interprétation de la cinétique de l'échange isotopique entre $Hg^{(I)}$ et $Hg^{(II)}$ en solution aqueuse.

La réaction d'échange isotopique entre $Hg^{(I)}$ et $Hg^{(II)}$ est ralentie en présence des ions chlore [1] et des ions cyanure [1, 2]. L'action retardatrice des ions chlore ne se manifeste que dans des solvants autres que l'eau [1]. La présence d'ions cyanure produit cet effet aussi bien en solution aqueuse [2] qu'en milieu non aqueux [1]. Dans les deux cas, il existe en solution des espèces complexées de mercure bivalent et il m'a semblé intéressant de déterminer si possible, les formules et les quantités d'espèces chimiques complexées de mercure bivalent présentes dans les solutions et susceptibles d'échanger ou non avec les ions mercureux.

L'étude des complexes qui se forment à partir de sels mercuriques et d'halogénures alcalins a fait l'objet, en partie, du travail de P. Job [3] qui, grâce à la méthode de variations continues, a pu mettre en évidence l'existence d'un certain nombre de complexes de mercure et en déterminer les constantes de stabilité. La méthode spectrographique qu'il a appliquée dans ses recherches sur le mercure, a donné des résultats tout à fait concluants dans le cas de mélanges de sels mercuriques et du bromure et iodure alcalin. Mais des difficultés expérimentales ont empêché l'étude complète du système $HgCl_2$-Cl^-. C'est probablement aussi pour la même raison que le système Hg^{++}-Cl^- n'a pas été abordé.

En 1947, L. Sillen [4] et son école ont publié des résultats de mesures électrométriques obtenus par titrage de mélanges de Hg^{++} et Hg_2^{++} avec Cl^- et Br^-, qui leur ont permis de calculer les constantes d'équilibre des nombreuses réactions survenant entre Hg^{++} et Cl^-. Mais toutes leurs expériences ont été effectuées dans des conditions tout à fait particulières de concentration, de pH et de force ionique.

R. Gauguin (1949) [5] a pu calculer à partir de mesures conductimétriques d'une solution mercurique lors de l'addition du cyanure de potassium, les constantes de dissociation de $Hg(CN)_2$ ($10^{-21,7}$) et $Hg(CN_4)^{--}$ ($10^{-27,7}$). Mais, comme nous le verrons par la suite, cette méthode ne lui a pas permis de déceler le complexe très peu stable, qui se forme quand la concentration de CN^- est telle que $\frac{CN^-}{Hg^{++}} < 2$

Ainsi, j'ai repris l'étude des deux systèmes Hg^{++}-Cl^- et Hg^{++}-CN^- par la méthode des « variations continues » en mesurant au spectrophotomètre électronique « Jobin et Yvon » l'absorption dans l'ultraviolet des mélanges des solutions correspondantes en fonction de la proportion de constituants.

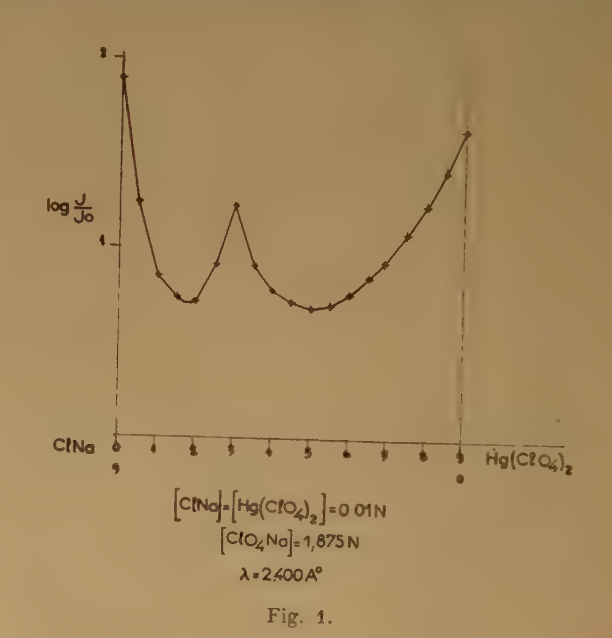


Fig. 1.

a) *Complexes chlorés de $Hg^{(II)}$.* — L'aspect des courbes représentant l'absorption (pour une longueur d'onde donnée) des mélanges de solutions équimoléculaires de $Hg(ClO_4)_2$ et de NaCl de concentration comprise entre 0,005 et 0,1 en fonction des proportions des deux constituants est celui de la figure 1. On y aperçoit deux maxima d'absorption

TABLEAU I

N°	$[NaClO_4]$	$[HgCl_2]$	[NaCl]	$K_1 = \frac{HgCl_2 . Cl^-}{HgCl_3^-}$	$\sqrt{\mu}$	T° = 12° C
1	0,02	0,002	0,02	0,401	0,14	
2	0,735	0,001	0,10	0,305	0,86	
3	1,90	0,02	0,004	0,298	1,38	
4	1,90	0,002	0,02	0,346	1,38	
5	4,41	0,002	0,10	0,257	2,10	
6	4,41	0,001	0,10	0,261	2,10	
Valeur moyenne d'après P. JOB (3)				0,21		T° = 16° C

qui correspondent aux mélanges contenant $Hg^{(II)}$ et Cl^- en proportion 1 : 3 et 1 : 1 et un minimum correspondant au mélange 1 : 2. Dans ce domaine de concentrations et pour des longueurs d'onde comprises entre 2.300 à 2.500 Å, je n'ai pas observé de points singuliers correspondant à une proportion 1 : 4 de Hg^{++} et de Cl^-. Les positions des maxima se déplacent quand les mélanges sont faits avec des solutions non équimoléculaires, tandis que la position du minimum d'absorption correspond toujours au mélange contenant du chlorure de sodium en proportion telle qu'il y ait deux atomes de chlore pour un atome de mercure. Tout se passe comme s'il y avait d'abord formation totale de $HgCl_2$ (3), quand on ajoute du chlorure de sodium dans une solution de perchlorate mercurique. En présence d'un excès de Hg^{++}, le $HgCl_2$ réagit pour donner un complexe plus pauvre en chlore et, en présence d'un excès de chlorure, en engendre un autre, plus riche en chlore.

En effet, les courbes d'absorption des solutions équimoléculaires de $HgCl_2$ et NaCl d'une part et $HgCl_2$ et $Hg(ClO_4)_2$ (fig. 2) d'autre part, font apparaître chacun un maximum d'absorption pour des proportions de constituants correspondants à 1 : 1. En outre, les valeurs des constantes d'instabilité, calculées à partir des courbes correspondant aux mélanges non équimoléculaires de ces systèmes, sont très voisines de celles que l'on calcule à partir des données expérimentales fournies par l'étude du système $Hg(ClO_4)_2$-NaCl.

Le tableau I résume les résultats obtenus.

La valeur de la constante d'équilibre de la réaction $HgCl_2 + Cl^- \leftrightharpoons HgCl_3^-$ est très voisine de la valeur trouvée (9) à partir des spectrogrammes de mélanges correspondants. Elle varie légèrement avec la force ionique μ. Pour $0,14 < \mu < 2,1$, elle est définie à 18° par l'équation suivante :

$$\log K_1 = -0,42 - 0,084 \sqrt{\mu} \qquad (1)$$

La constante d'équilibre K_2 de la réaction $HgCl_2 + Hg^{++} \leftrightharpoons 2\,HgCl^+$ est égale à 0,4 ± 0,05 à 17° C :

$$K_2 = \frac{C_{HgCl_2} \cdot C_{Hg^{++}}}{C^2_{HgCl^+}} = 0,4 \qquad (2)$$

La connaissance de la valeur de K_2 m'a permis de préparer, en partant de $HgCl_2$ et de $Hg(ClO_4)_2$ de concentrations connues, des solutions contenant le

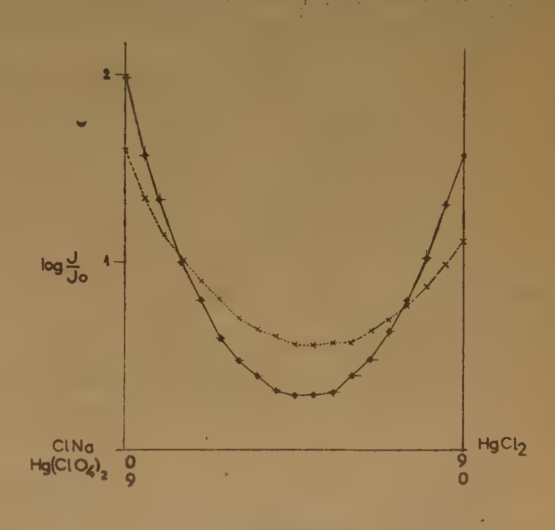


Fig. 2.

complexe $HgCl^+$ d'une concentration déterminée, afin d'étudier son comportement éventuel envers les ions mercureux. Une étude au spectrophotomètre, par la méthode des variations continues, du système $[Hg_2(ClO_4)_2]$ — $[Hg(ClO_4)_2 + HgCl_2]$ permet de

conclure à l'existence d'un ion complexe dont la formule serait $Hg_2Cl_2^+$ ou Hg_2Cl^+ d'après les équations suivantes :

$$HgCl_2 + Hg^+ \leftrightarrows Hg_2Cl_2 \quad (3)$$
$$HgCl^+ + Hg^+ \leftrightarrows Hg_2Cl \quad (4)$$

La force ionique des solutions était toujours maintenue constante et égale à 1 M à l'aide de $NaClO_4$ de concentration convenable. Un effet de dilution est à exclure, car aussi bien les solutions de perchlorate mercureux que les solutions-mélanges de chlorure mercurique + perchlorate mercurique ne présentent aucune déviation de la loi de BEER, quand on les dilue en maintenant la force ionique constante.

Le calcul de la constante d'équilibre a été effectué par la détermination de la position du maximum des courbes d'absorption des mélanges non équimoléculaires, ainsi que par la méthode de P. SAKELLARIDIS (6). K_4 est égal à 0,07.

On peut donc admettre qu'en mélangeant une solution contenant du chlorure mercurique avec du perchlorate mercurique en excès, avec une solution de perchlorate mercureux, il se forme un complexe comprenant les deux états de valence du mercure, dont la constante de dissociation est de l'ordre de grandeur de celle du complexe $HgCl_3^-$.

b) *Complexes cyanés de mercure.* — L'allure des courbes représentant l'absorption des mélanges de perchlorate mercurique et de cyanure de potassium

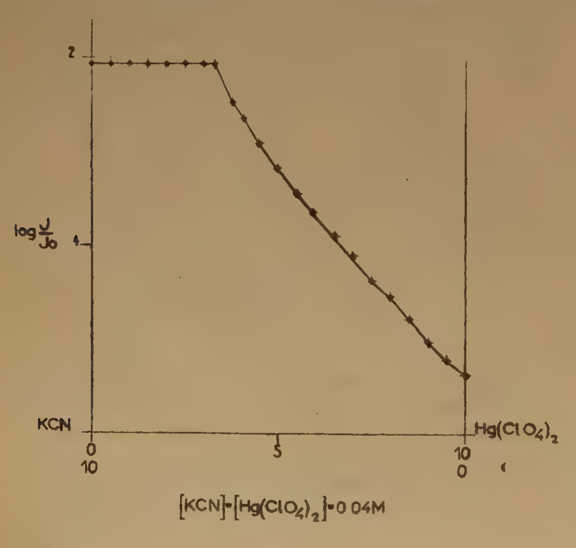


Fig. 3.

en fonction de la proportion de constituants, est différente de celles obtenues pour le système Hg^{++}-NaCl. Les mélanges riches en KCN restent transparents (fig. 3) tant que la proportion $\frac{CN^-}{Hg^{(II)}}$ n'a pas atteint la valeur 2, c'est-à-dire jusqu'à la formation de $Hg(CN)_2$ (pour des concentrations comprises entre 0,004 et 0,25 M). Puis la transparence diminue. Mais la deuxième partie de la courbe présente un arrondi (fig. 3) qui m'a fait supposer la formation d'un complexe dans la zone pauvre en cyanure et m'a conduit à l'étude du système $Hg(ClO_4)_2$ — $Hg(CN)_2$.

L'étude spectrophotométrique de ce système a été effectuée à quelques pH, compris entre 0 et 1,5 et force ionique maintenus constants à l'aide de $HClO_4$ de concentration convenable. La courbe d'absorption de mélanges équimoléculaires en fonction de la proportion des constituants présente un maximum pour le mélange contenant un ion Hg^{++} pour une molécule de $Hg(CN)_2$. Le déplacement du maximum d'absorption des mélanges non équimoléculaires a permis de déterminer la constante d'équilibre de la réaction :

$$Hg^{++} + Hg(CN)_2 \leftrightarrows 2\ HgCN^+ \quad (5)$$

$$K_5 = \frac{C_{Hg^{++}} \cdot C_{Hg(CN)_2}}{C^2_{HgCN^+}} = 9,0 \pm 0,6 \quad (6)$$

(où C indique la concentration des espèces libres et non la concentration formelle).

On trouve la même valeur de la constante en la calculant d'après les courbes du système : Hg^{++} + KCN, en supposant la formation totale de $Hg(CN)_2$ et sa concentration moléculaire au point singulier égale à la moitié des ions CN^- mis en solution. Cette approximation est d'ailleurs tout à fait justifiée, vu la très faible constante de dissociation du cyanure mercurique, égale à $10^{-21,7}$.

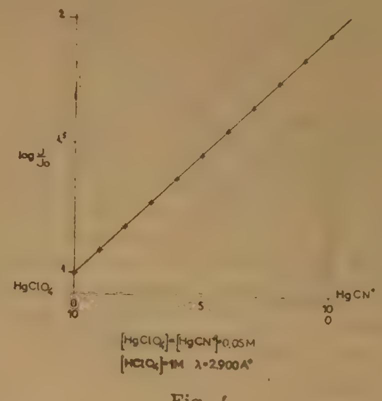


Fig. 4.

La constante d'absorption des mélanges contenant d'une part $Hg(ClO_4)_2 + Hg(CN)_2$ et d'autre part une solution de $Hg_2(ClO_4)_2$ dont la concentration correspondrait à la concentration calculée du complexe $HgCN^+$ varie linéairement en fonction de la proportion de ces réactifs (fig. 4). Il n'y aurait donc pas, dans les conditions expérimentales données, de phénomène analogue à celui trouvé pour le système $HgCl^+ + Hg^{(I)}$, ou tout au moins, il n'est pas décelable par la méthode appliquée.

c) *Echange isotopique entre $Hg^{(I)}$ et $[Hg(CN)_2 + Hg(ClO_4)_2)]$ dans l'eau.*

Ainsi, quand on ajoute du cyanure de potassium à une solution d'ions mercuriques dans une proportion telle que $\frac{CN^-}{Hg^{(II)}} < 2$, il y a formation de deux espèces complexées de mercure bivalent, $Hg(CN)_2$ et $HgCN^+$.

Si l'échange (²) entre $Hg^{(I)}$ et $Hg^{(II)}$ en présence d'ions CN^- est dû à l'existence des complexes de $Hg^{(II)}$, on devrait retrouver une cinétique semblable à celle du système $[Hg(ClO_4)_2 + KCN] + [Hg_2(ClO_4)_2]$ en opérant avec une solution contenant non plus KCN et des ions mercuriques, mais $Hg(CN)_2$ et Hg^{++}. En effet, les expériences d'échange isotopique effectuées avec un tel mélange marqué par l'isotope et une solution de perchlorate mercureux ont confirmé cette hypothèse. Dans le tableau II, sont consignés quelques résultats obtenus à 0° et 16° C avec des solutions de différentes concentrations en mercure bivalent.

L'analyse des réactifs a été faite par les méthodes habituelles. Les réactifs, portés aux températures indiquées, étaient mélangés dans un récipient plongeant dans un bain glacé ou dans un thermostat. 20 à 30 cm³ du mélange étaient versés, à intervalles de temps voulu, dans une solution de NaCl 0,01 M, maintenue à 0°. Après filtration, lavage et séchage, les activités spécifiques de Hg_2Cl_2 (son poids étant strictement constant pour une série d'expériences) ont été mesurées au compteur G. M. et comparées à l'activité du précipité obtenu après environ 40 $\tau_{1/2}$. Les résultats étaient reproductibles avec un maximum d'écart égal à ± 2 %.

Les logarithmes de fractions échangées augmentent linéairement avec le temps (figure 5), ce qui permet la détermination de la constante de vitesse de cette réaction, par application de l'équation de MacKay (⁷) et Roginsky et Brejnieva (⁸) :

$$ln\left(1 - \frac{x}{x_\infty}\right) = - Rt\ (a + b)/a.b \qquad (7)$$

où x est l'activité spécifique du composant initialement inactif au temps t, x_∞ son activité quand l'échange est total, a et b sont les concentrations des réactifs, exprimées en gramme atomes échangeables, R est la constante de vitesse de la réaction étudiée. Les temps de demi-échange $\tau_{1/2}$ entre

$$\tau_{1/2} = \frac{0,693.t}{log\left(1 - \frac{x}{x_\infty}\right)} \qquad (8)$$

$[Hg^{(I)}]$ = 0,0145 M et le mélange constitué par $[Hg(CN)_2] = 1,1 \times 10^{-3}$ M et $[Hg(ClO_4)_2] = 3,3 \times$

TABLEAU II

$[Hg^*(ClO_4)_2] = 3,3.10^{-3}$; $[Hg^*(CN)_2] = 1,1.10^{-3}$; $[HgClO_4] = 14,5.10^{-3}$; $[HClO_4] = 0,1$ M. pH = 1 ; $\mu = 0,11$.

T°C	t en min.	$\frac{x}{x_\infty}$	$-\log\left(1 - \frac{x}{x_\infty}\right)$	
0°	10	0,69	0,51	
	30	0,75	0,60	
	60	0,78	0,66	
	105	0,86	0,85	$\tau_{1/2}$ = 112 min.
	210	0,89	0,96	
	330	0,96	1,40	
	460	0,98	1,70	
16°				
	10	0,75	0,60	
	20	0,83	0,77	
	30	0,88	0,92	
	40	0,91	1,05	$\tau_{1/2}$ = 22 min.
	55	0,945	1,26	
	80	0,975	1,60	

$[Hg^*(ClO_4)_2] = 3,3.10^{-3}$; $[Hg^*(CN)_2] = 2,2.10^{-3}$; $[HgClO_4] = 14,5.10^{-3}$; $[HClO_4] = 0,1$ M ; pH = 1 ; $\mu = 0,11$.

T°C	t en min.	$\frac{x}{x_\infty}$	$-\log\left(1 - \frac{x}{x_\infty}\right)$	
0°	10	0,58	0,38	
	30	0,67	0,48	
	60	0,74	0,59	$\tau_{1/2}$ = 97 min.
	100	0,80	0,70	
	140	0,85	0,82	
	180	0,89	0,96	
	250	0,93	1,15	
	350	0,965	1,46	

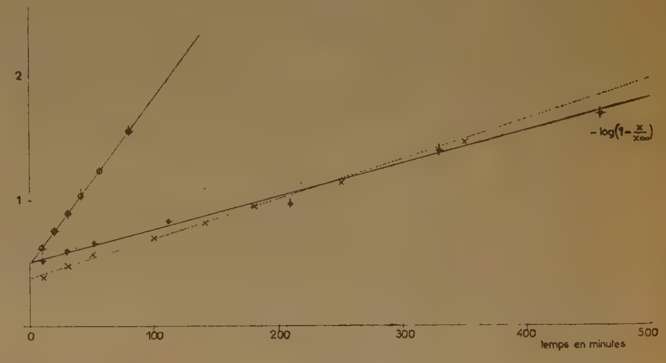


Fig. 5.

10^{-3} M est égal à 112 minutes à 0° C et à 22 minutes à 16° C. Quand la concentration de $Hg(CN)_2$ est 2,2 × 10^{-3} M, le temps de demi-échange à 0° C est égal à 97 min.

DISCUSSION

Examinons les valeurs de $\tau_{1/2}$ obtenues en fonction de la concentration du mercure bivalent (la concentration du mercure monovalent étant la même dans toutes les expériences). La concenration formelle du perchlorate mercurique étant la même dans les deux expériences à 0°, il est difficile d'admettre que l'on puisse se rapporter à la concentration formelle des ions mercuriques pour expliquer la différence entre les valeurs de la constante cinétique. Il faut donc envisager ou bien la concentration totale du mercure bivalent ou bien les concentrations d'espèces « libres » $Hg(CN)_2$, $HgCN^+$ et Hg^{++} qui lui sont proportionnelles et qui, de toute évidence, coexistent en solution.

En tenant compte de la constante d'équilibre K_5 = 9,0, les concentrations (*) de ces espèces sont respectivement égales à : 0,36 × 10^{-3}, 0,38 × 10^{-3} et 3,66 × 10^{-3} M, dans la solution formée par 3,3 × 10^{-3} M $Hg(ClO_4)_2$ et 1,1 × 10^{-3} $Hg(CN)_2$. Dans la solution préparée à partir de 3,3 × 10^{-3} $Hg(ClO_4)_2$ et 2,2 × 10^{-3} $Hg(CN)_2$, elles sont égales à 0,8 × 10^{-3}, 0,603 × 10^{-3} et 4,1 × 10^{-3} M. Si, d'autre part, nous évaluons les $\tau_{1/2}$ d'après les résultats de Wolfgang et Dodson ([2]) pour des solutions de même concentration formelle en mercure bivalent (mais en présence de CNK d'une concentration égale — conditions dans lesquelles les auteurs ont déterminé la vitesse en fonction de la concentration), nous trouvons d'après leur formule générale à 0° C : $R = 0{,}344\,[Hg(II)]^{0,94}\,[Hg(I)]^{1,08}$ les $\tau_{1/2}$ égaux à 108′ pour $[Hg^{++}]$ = [KCN] = 4,4 × 10^{-3} M et 103,5′ pour $[Hg^{++}]$ = [KCN] = 5,5 × 10^{-3} M et (HgI) = 14,5 × 10^{-3} M. La vitesse est donc supérieure à celle trouvée dans mes expériences dans le premier cas et plus faible dans le second. Mais dans leurs conditions expérimentales, c'est-à-dire en présence de perchlorate mercurique et de KCN dans un rapport $\frac{Hg^{(II)}}{CN^-}$ = 1, les concentrations des espèces « libres » n'étaient pas identiques à celles contenues dans les solutions de perchlorate et de cyanure mercurique. Calculées à l'aide de la constante K_5, elles étaient égales à 0,83 × 10^{-3}, 0,58 × 10^{-3} et 3,23 × 10^{-3} M dans le mélange 1 et 1,04 × 10^{-3}, 0,66 × 10^{-3} et 3,79 × 10^{-3} dans les solutions 5,5 × 10^{-3} en $Hg^{(II)}$ et KCN. Si la vitesse mesurée se rapportait aux ions Hg^{++} libres, les temps de demi-échange seraient plus faibles dans les deux cas par rapport aux nôtres. La seule espèce dont la concentration était plus grande dans le premier cas et plus faible dans le second est la concentration de $Hg(CN)_2$ libre.

Envisageons sous cet aspect les autres résultats obtenus par les auteurs cités ([2]). Par exemple, ils ont mis en évidence que le temps de demi-échange dépend d'une façon assez inexplicable du rapport $\frac{CN^-}{Hg^{(II)}}$. En ajoutant à une solution de perchlorate mercurique de concentration donnée, du cyanure de potassium de différentes concentrations telles que le rapport $\frac{CN^-}{Hg^{(II)}}$ passe de 0,5 à 1,83, ils ont trouvé que le temps de demi-échange ne varie pas beaucoup jusqu'au rapport 1,42 et augmente pour des rapports plus élevés.

Ils ont aussi noté le pourcentage d'échange au temps 0, dont la valeur varie sensiblement en fonction du rapport $\frac{CN^-}{Hg^{(II)}}$, la variation dépassant largement la limite des erreurs expérimentales.

Quand on trace, en fonction de la concentration du cyanure de potassium ajouté à la solution de perchlorate mercurique 7,55 × 10^{-3} M (voir W. et D., page 874), d'une part les concentrations de $HgCN^+$, $Hg(CN)_2$ et Hg^{++} libres (calculées) et d'autre part les temps de demi-échange et les taux d'échange induit en unités arbitraires, on est frappé par la ressemblance de l'allure de certaines courbes (fig. 6). Ainsi, la courbe représentative du taux d'échange au temps 0 est sensiblement parallèle à la concentration d'ions mercuriques libres, pour les rapports $\frac{CN^-}{Hg^{(II)}}$ compris entre 0,5 et 1,42. Le taux continue à diminuer comme la concentration de Hg^{++} libres pour les rapports supérieurs, mais la pente est moins forte.

Les temps de demi-échange diminuent (c'est-à-dire que la vitesse croît) comme la concentration de

---

(*) L'évaluation de ces concentrations était faite d'après l'équation suivante, déduite à partir de (6) :

$$4(K - 1)x^2 + 2\,Hx - C(2H - C) = 0$$

où x est la concentration du complexe $HgCN^+$; H la concentration totale du mercure bivalent ; C la concentration formelle du cyanure mercurique ou de $\frac{CN^-}{2}$; K la constante d'équilibre de la réaction (5).

En connaissant H, C et K, on détermine la valeur de x. La concentration de $Hg(CN)_2$ libre est alors égale à $\frac{C - x}{2}$ et de Hg^{++} libre à $H - C + \frac{C - x}{2}$.

$Hg(CN)_2$ libre pour les mêmes rapports $\frac{CN^-}{Hg^{(II)}}$ et augmentent sensiblement pour les valeurs du rapport supérieures à 1,12. Une interprétation de cette brusque variation du sens de la courbe ne me paraît pas possible sans autres résultats expérimentaux concernant les mélanges à forte proportion de cyanure. Y aurait-il diminution de la concentration de $Hg(CN)_2$ par formation partielle du complexe $Hg(CN)_4^{--}$ ou bien une dismutation de mercure monovalent en présence de plus grandes quantités de cyanure, ces phénomènes ne devaient pas forcément agir dans ce sens.

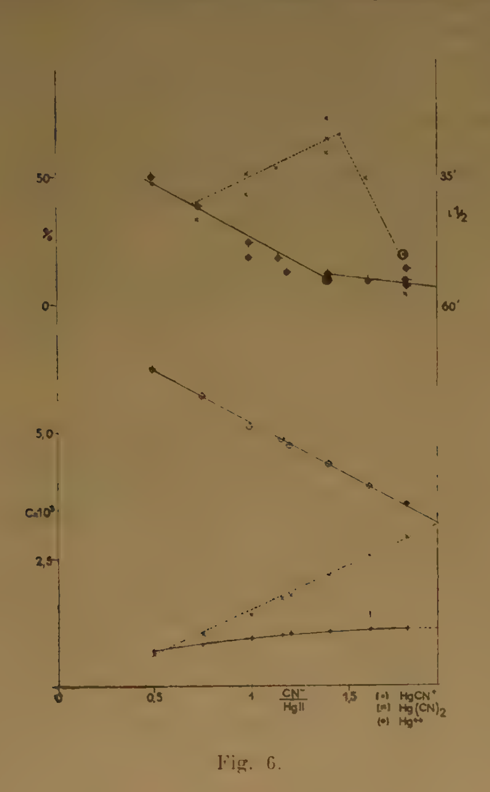


Fig. 6.

Néanmoins, toutes les constantes cinétiques ayant été déterminées pour des solutions à rapport $\frac{CN^-}{Hg^{(II)}} = 1$, on peut légitimement admettre qu'elles reflétaient les phénomènes observés pour des solutions à rapport $\frac{CN^-}{Hg^{(II)}}$ voisin de I, c'est-à-dire *que la vitesse mesurée était celle de l'échange isotopique entre $Hg(CN)_2$ libre et $Hg^{(I)}$*.

L'échange « induit » est proportionnel à la concentration d'ions mercuriques libres. Ce dernier serait dû à la formation de complexes chlorés de mercure (II) à partir d'ions mercuriques restés libres au moment de la séparation, quand on ajoute un excès d'ions Cl^- pour précipiter le mercure monovalent. Des expériences d'échange entre $Hg^{(I)}$ et certains complexes chlorés de $Hg^{(II)}$ dont les résultats seront publiés prochainement, indiquent, en effet, un échange isotopique très rapide.

$Hg(CN)_2$ est beaucoup plus stable que $HgCl_2$ et les autres complexes chlorés du mercure bivalent et échappe à l'action des ions Cl^-, d'où la possibilité de suivre la cinétique du système $Hg(CN)_2$ — $Hg^{(I)}$ par précipitation de $Hg^{(I)}$ à l'aide de chlorure de sodium. Un autre argument en faveur de cette hypothèse se dégage de l'étude de l'influence de la concentration formelle de $Hg^{(II)}$ sur la vitesse d'échange isotopique. WOLFRANG et DODSON (2) ont trouvé que l'ordre de la réaction est fractionnaire et égal à 0,94 par rapport à ce réactif. Si on remplace dans leurs résultats la concentration formelle de $Hg^{(II)}$ par la concentration calculée de $Hg(CN)_2$, l'ordre de la réaction est égal à 1. La faible influence de la force ionique, de la constante diélectrique du milieu ainsi que du pH(2) (dans l'intervalle étudié) sur la cinétique apporte des arguments supplémentaires (du point de vue de la théorie moderne de la cinétique de réactions en solution) à ce que la vitesse mesurée soit celle d'une réaction entre une espèce chargée électriquement et une molécule neutre.

D'après les résultats exposés, l'échange isotopique entre $Hg^{(I)}$ et $Hg^{(II)}$ paraît être dû à la présence d'une forme complexée de $Hg^{(II)}$ et jusqu'à ce qu'on ait prouvé que l'établissement de l'équilibre de la réaction $Hg^{++} + Hg(CN)_2 \leftrightarrows 2\,HgCN^+$ est plus lent que l'échange entre les cations métalliques Hg^{++} et Hg_2^{++}, il faut admettre que ce dernier est très lent. Ainsi, l'hypothèse généralement admise d'un échange très rapide, entre cations métalliques, n'est pas confirmée dans ce cas. D'ailleurs, une grande partie des cinétiques étudiées contredit cette hypothèse. On trouve un échange isotopique nul ou très lent entre les ions libres de Eu^{++} et Eu^{+++} (9) si on extrapole les résultats obtenus en présence des ions Cl^-, en fonction de la concentration de ces derniers. Les auteurs concluent qu'un complexe mono-chloro de $Eu^{(III)}$ quoique non décelé par les méthodes usuelles, contribue essentiellement à cet échange.

D'après les dernières recherches de SILVERMAN et DODSON (10) sur l'échange isotopique entre $Fe^{(II)}$ et $Fe^{(III)}$, la vitesse d'échange entre les ions libres Fe^{++} et Fe^{+++} est mille fois plus petite qu'entre Fe^{++} et le complexe $FeOH^{++}$; il est environ dix fois plus lent que l'échange entre Fe^{++} et $FeCl^{++}$ et quinze fois que celui entre Fe^{++} et $FeCl_2^+$.

PRESTWOOD et WAHL [11] ont trouvé aussi un échange très lent en milieu perchlorique entre $Tl^{(I)}$ et $Tl^{(III)}$. Il est mille fois plus rapide en milieu chlorhydrique et on sait que dans ce milieu, le $Tl^{(III)}$ est complexé. Il est aussi intéressant de souligner que les auteurs ont trouvé un échange induit particulièrement élevé, sans pouvoir l'expliquer quand ils séparaient le $Tl^{(III)}$ en le précipitant par l'ammoniaque. Ne serait-il pas dû à la formation du complexe du thallium monovalent dont P. JOB [3] a déterminé la constante d'instabilité égale à 8,3 et qui réagirait avec les ions $Tl^{(III)}$ dont la précipitation n'est pas immédiate ?

Quel est donc le mécanisme d'échange isotopique en solution entre ions de valences différentes du même métal ?

Doit-on lui attribuer un caractère différent de celui qu'on attribue généralement d'après BRONSTED et BJERRUM à toutes les réactions ioniques en solution ?

Il me semble qu'on peut englober le problème de la réaction d'échange isotopique dans le problème général de réactions ioniques en solution, sans avoir recours à l'hypothèse d'un « transfert électronique » *a priori* très rapide, puisque l'expérience montre que ces réactions d'échange ne sont pas forcément rapides. L'échange isotopique en solution serait sujet aux mêmes lois que toute autre réaction chimique en solution. Quand les conditions énergétiques sont telles qu'un complexe « activé » puisse se former comprenant le métal dans ses différents états de valence, que ce soit à l'état de cations métalliques ou de leurs complexes, la réaction a lieu. Les cations perdent, au moment de l'existence de ce complexe activé, aussi courte soit-elle, leur caractère chimique lié à la valence, comme on l'admet généralement pour chaque espèce moléculaire nouvelle par rapport à ses constituants. Après scission du complexe activé, le noyau isotopique se retrouverait avec une probabilité égale, dans son état primitif de valence ou dans l'état de valence différente, donnant ainsi lieu à l'échange mesurable. Il est donc difficile de dégager des règles générales permettant la prévision de la vitesse d'un échange entre ions d'un métal dans les deux états de valence, comme il est en général difficile de prévoir les vitesses de réactions entre ions du même signe. Mais, par contre, il me semble qu'un taux d'échange « induit » très élevé peut servir d'indication sur l'existence de complexes de ce métal dans les conditions expérimentales étudiées.

Laboratoire de Chimie C à la Sorbonne

BIBLIOGRAPHIE

(1) D. PESCHANSKI. — *J. Chim. Phys.* (1953), **50**, 1608.
(2) R. L. WOLFANG et R. W. DODSON. — *J. of Phys. Chem.* (1952), **56**, 872.
(3) P. JOB. — *Ann. Chim.* (1928), **9**, 10, 113.
(4) L. G. SILLEN. — *Acta Chem. Scand.* (1947), **1**, 473.
(5) R. GAUGUIN. — *Anal. Chim. Acta* (1949), **3**, 489.
(6) P. SAKELLARIDIS. — *C. R.* (1953), **236**, 2500.
(7) M. A. C. MACKAY. — *Nature* (1938), **142**, 997.
(8) N. BRÉJNIEVA et S. ROGINSKY. — *Ouspiekhi Khimii* (1948), **7**, 1503.
(9) D. J. MEIER et C. S. GARNER. — *J. of Phys. Chem.* (1952) **56**, 853.
(10) J. SILVERMAN, R. W. — *Ibidem*, page 846.
(11) R. PRESTWOOD et Z. WAHL. — *J. A. C. S.* (1949), **71**, 3909.

SUR LA ROTATION DE GROUPES IRRÉGULIERS DANS LES MOLÉCULES

par B. A. ARBOUZOV
(Laboratoire de Chimie Organique de l'Académie des Sciences de l'U.R.S.S., Branche de Kazan)

Manuscrit reçu le 29-9-53

SOMMAIRE

Cette étude cherche à rendre compte du désaccord existant entre les valeurs des parachors et les résultats d'étude des moments dipolaires (soit la valeur mesurée, soit celle calculée dans l'hypothèse de la rotation libre). Ce désaccord pourrait être expliqué par l'absence de rotation libre des groupes irréguliers, due à une superposition plus ou moins notable des sphères d'action des forces VAN DER WAALS. De nombreuses données expérimentales sont fournies.

Parmi les problèmes que pose la constitution des molécules organiques, l'un des plus intéressants concerne l'arrangement spatial des différents groupes dont elles sont formées, ainsi que la vibration et la rotation éventuelles de ceux-ci.

Dans ce domaine, les progrès les plus marqués ont été acquis par l'application de méthodes physiques de recherches, parmi lesquelles il faut citer la détermination des moments dipolaires des composés.

A l'heure actuelle, les moments dipolaires des molécules contenant des groupes qui peuvent effectuer des rotations attirent de plus en plus l'attention des chercheurs.

En étudiant les corps à groupements mobiles, on est généralement amené à discuter trois cas :

1) rotation complètement libre avec des probabilités égales de toutes les configurations ;

2) rotation restreinte avec prédominance de configurations avantageuses du point de vue énergétique ;

3) couplage rigide avec absence totale de rotation.

En discutant de la rotation libre ou restreinte, de divers groupes dans les molécules étudiées, on part en général des corps les plus simples (du type donné). Ainsi, si l'on considère la constitution d'éthers ou d'éthers-sels à groupes alcoxy irréguliers, on part généralement d'éthers-sels d'éthyle ou de méthyle. On ne considère pas l'arrangement spatial de longues chaînes hydrocarbonées dans le cas des radicaux alcoyles supérieurs.

Cela est fort compréhensible, car les variations de la longueur d'un radical hydrocarbure n'exercent pas une influence marquée sur le moment dipolaire de la molécule.

L'étude des parachors des composés organiques du phosphore et notamment des esters tels que les phosphites, les phosphates, les phosphinates ainsi que des borates, des orthocarbonates et des orthosilicates nous a permis de conclure qu'ils permettaient de préciser jusqu'à un certain degré l'arrangement de longs radicaux hydrocarbures dans l'espace.

En calculant les grandeurs théoriques des parachors par la méthode des valeurs de groupe, GIBLING [1] en 1941 montra que les valeurs des parachors calculées à partir des données expérimentales étaient dans un grand nombre de cas inférieures aux valeurs théoriques. On serait donc amené à introduire dans le calcul de ces valeurs des termes correctifs.

Les termes correctifs tenant compte de l' « incurvation » seraient dus, d'après GIBLING, à l'incurvation vers l'atome central de la chaîne d'hydrocarbure du groupe ester. Les corrections de « parallélisme » témoigneraient, d'après GIBLING, de la disposition parallèle des chaînes d'hydrocarbures, les unes par rapport aux autres.

Selon GIBLING, trois groupes alcoxy dans les esters de l'acide phosphorique s'incurveraient vers le groupement central $P = O$ et, au-delà des atomes de carbone en position β, se disposeraient parallèlement les uns par rapport aux autres (fig. 3).

En étudiant les parachors de la série homologue des esters neutres de l'acide borique d'abord et de l'acide phosphoreux et d'autres acides ensuite (dans la gamme allant du borate (phosphite) de méthyle au borate (phosphite) de décyle, nous avons trouvé que dans les borates deux chaînes hydrocarbonés de deux groupements ester se disposaient parallèlement entre elles au-dessus du plan du groupement BO_3, alors que le troisième groupe OR se plaçait autrement, sans interactions avec les deux autres groupes ester.

Ces notions sur la structure des esters de l'acide borique sont aussi confirmées par d'autres méthodes physiques. Ainsi, LEWIS et SMITH [2] ont trouvé que le moment dipolaire des esters de l'acide borique était voisin de 0,8 D, le moment dipolaire calculé par ces auteurs dans l'hypothèse de la rotation libre des trois groupes alcoxy étant égal à 1,95 D. On constate donc un désaccord notable entre les valeurs

du moment dipolaire observées et celles que donne le calcul dans l'hypothèse de la rotation libre.

En 1941, Bauer et Beach (³) ont publié un travail intéressant sur la constitution du triméthylborate étudiée par la méthode de la diffraction électronique.

En se fondant sur leurs résultats, Bauer et Beach ont conclu à l'insuffisance du modèle plan symétrique et à la nécessité de considérer les groupes méthyles comme situés en dehors du plan du groupe BO_3.

Les diagrammes de diffraction électronique ont conduit Bauer et Beach pour le borate de méthyle au modèle représenté sur la figure 1.

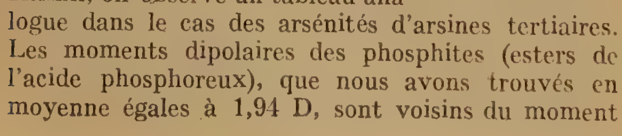
Fig. 1.

Au cours de leurs mouvements, les radicaux méthyles sortent du plan du groupe BO_3. Ce mouvement est d'ailleurs synchronisé de manière que la distance C-C reste toujours supérieure à 3,5 Å.

Lorsque l'un des groupes CH_3 est au-dessus du plan du groupe BO_3, l'autre se trouve au contraire, au-dessous. Un tel mouvement synchronisé des groupes CH_3 explique la faible valeur du moment dipolaire des borates, voisine du moment d'un groupe métoxy et coïncidant entièrement avec les données déduites des parachors sur l'interaction de deux chaînes d'esters seulement. Ce fait apparaît sur la figure 2.

Fig. 2.

Par la suite, en étudiant les parachors des phosphites d'amines secondaires et tertiaires, nous avons trouvé que dans les esters de l'acide phosphoreux, l'interaction n'existe qu'entre deux groupements ester ; dans le cas des amines secondaires, les radicaux alcoyles n'agissent pas les uns sur les autres. Enfin, dans le cas des amines tertiaires, on n'observe une interaction qu'entre deux radicaux hydrocarbures (fig. 3). D'après les travaux de G. Kh. Kamai, on observe un tableau analogue dans le cas des arsénités d'arsines tertiaires.



Les moments dipolaires des phosphites (esters de l'acide phosphoreux), que nous avons trouvés en moyenne égales à 1,94 D, sont voisins du moment dipolaire calculé pour la rotation libre des trois groupes alcoxy.

Ainsi, les valeurs des parachors seraient en quelque sorte en contradiction avec les résultats d'étude des moments dipolaires.

Nos mesures des moments dipolaires et des parachors relatifs aux esters des acides phosphoreux et phosphiniques ne nous ont pas davantage conduits à des résultats concordants. Alors que les parachors indiquaient interaction entre chaînes ester, les moments dipolaires montraient que le modèle le plus probable devait comporter des groupes alcoxy à rotation libre.

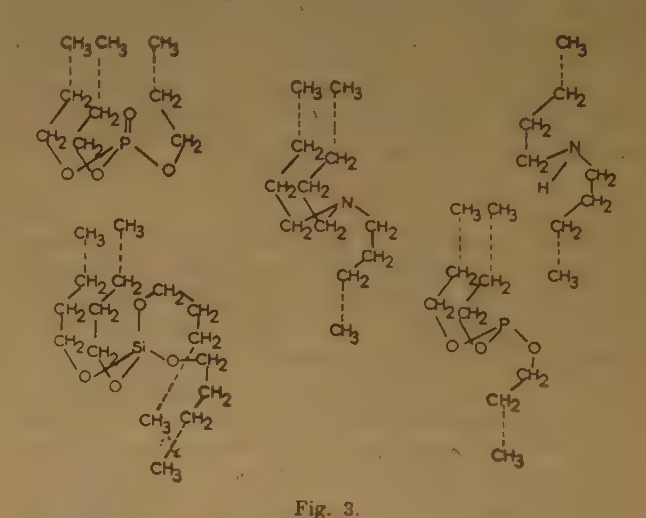


Fig. 3.

Nous avons obtenu des données intéressantes sur l'arrangement mutuel des chaînes esters en étudiant les parachors des esters d'acides ortho-carbonique et ortho-silicique ainsi que des moments dipolaire, relatifs aux esters des acides ortho-carbonique-ortho-silicique et ortho-titanique. Nos recherches sur les parachors de toute une gamme d'esters ds l'acide orthocarbonique (depuis le tétraméthyle orthocarbonate jusqu'au tétradécyleorthocarbonate), nous ont amenés à penser que le modèle le plus probable devait comporter interaction entre trois chaînes esters, la quatrième chaîne ester n'agissant pas sur les autres.

Les parachors des esters de l'acide orthosilicique étudiés par nous dans la gamme tétraméthyleorthosilicate-tétradécylorthosilicate témoignent de l'interaction appariée (= par paires) des chaînes esters (fig. 3).

Il semblerait qu'il faille tirer des conclusions quelque peu différentes des résultats obtenus par détermination des moments dipolaires.

Si l'on admettait pour les esters des acides orthocarboniques, orthosiliciques et orthotitaniques une configuration symétrique en forme de tétraèdre, les moments dipolaires de tous ces esters devraient être égaux, car ils ne dépendent que des moments des groupes OR. La structure du groupement central :

```
      O
      |
     M
   /  |  \
  O   |   O
      O
```

, M = C, Si, Ti

étant symétrique, son moment dipolaire doit être nul. Si l'on admet la rotation libre de quatre groupes alcoxy, le moment dipolaire calculé sera égal à 1,78 D (par la formule de SWIRBELY et LANDER) ou à 2,1 D [d'après la formule simplifiée de EYRING (7)].

Nous avons mesuré les moments dipolaires d'une série d'esters de l'acide orthocarbonique (depuis le tétraméthyle orthocarbonate jusqu'au tétradécyle orthocarbonate) qui se sont avérés voisins. La valeur moyenne M = 1.1 diffère notablement de la valeur calculée dans l'hypothèse de la rotation libre des groupes alcoxy.

Les mesures des moments dipolaires pour une gamme d'esters de l'acide orthosilicique (du tétraméthyle au tétradécyle ont conduit à la valeur moyenne M = 1,66, ce qui coïncide bien avec la valeur M = 1,70 obtenue plus tard par SWIRBELY et LANDER (4) pour le tétraéthylsilicate.

La valeur du moment dipolaire des esters de l'acide orthosilicique est donc proche du moment dipolaire obtenu par le calcul lorsqu'on adopte l'hypothèse de la rotation libre.

La mesure des moments dipolaires de cinq esters de l'acide orthotitanique que nous avons effectuée dans la gamme : tétrabutyletitanate-tétranonyletitanate nous a conduits à la valeur M = 1,85 D, voisine de celle qui correspond à la rotation libre.

Il faut noter que récemment CAUGHLAN, KATZ, HODGSON et CROWE (1952) (5) ont trouvé des moments dipolaires différents des nôtres (tableau I).

TABLEAU I

Moments électriques des esters de l'acide orthotitanique.

R	Nos résultats	Résultats de CAUGHLAN, KATZ et HODGSON
	Unités Debye	
C_2H_5	—	1,50
C_3H_7	—	1,20
C_4H_9	1,68	1;15
C_6H_{13}	1,62	—
C_7H_{15}	1,60	—
C_8H_{17}	1,67	—
C_9H_{19}	1,68	—

Il nous semble qu'un tel désaccord entre les moment dipolaires observés et calculés (dans l'hypothèse de la rotation libre) pourrait être expliqué par l'absence de la rotation libre des groupes irréguliers. Celle-ci serait due à une superposition plus ou moins notable des sphères d'action des forces de VAN DER WAALS, à son tour déterminée par la différence entre les valeurs des rayons atomiques du carbone, du silicium et du titane.

Si l'on prend pour rayons atomiques C = 0,77 Å, O = 0,66 Å, Si = 1,17 Å et Ti = 1,80 Å et si l'on admet que le rayon d'action des forces de VAN DER WAALS est égal pour le groupe CH_3 à 2,0 Å, l'examen des modèles montre l'impossibilité de la rotation libre de groupes alcoxy dans les esters des acides orthocarbonique et orthosilicique par suite d'un recouvrement des champs d'action des forces de VAN DER WAALS. On le constate bien d'ailleurs sur la figure 4.

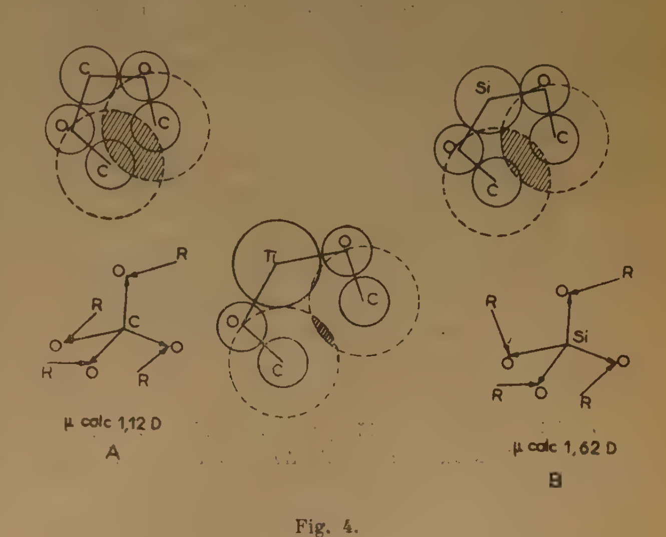


Fig. 4.

Un recouvrement du champ d'action des forces de VAN DER WAALS existe même dans le cas des orthotitanates.

La même conclusion, pour les esters des acides orthocarbonique et orthosilicique, a été formulée par SWIRBELY et LANDER. Quant aux esters de l'acide orthotitanique, CROWE et CAUGHLAN (5) estiment la rotation libre peu probable même dans le cas de l'orthotitanate d'éthyle.

L'examen de divers modèles rigides d'esters $(RO)_4M$ nous a montré que dans le cas des orthocarbonates, le recouvrement minimum des sphères d'action des forces de VAN DER WAALS des groupes CH_3 a lieu pour le modèle A (fig. 4). Le moment dipolaire d'un tel modèle, calculé en supposant que trois groupes OR effectuent un mouvement vibratoire

synchrone et que le quatrième groupe OR effectue un mouvement de rotation libre, est égal à 1,12 D, ce qui concorde bien avec la valeur trouvée $\mu = 1,1$ D.

L'examen analogue des modèles d'orthosilicates a de même montré la probabilité de la structure A, ainsi que de la structure B, dans laquelle les chaînes ester vibrent par paires d'une manière synchrone. La valeur du moment dipolaire $\mu = 1,62$ calculé pour ce modèle est en bon accord avec la valeur observée 1,66 D.

Il peut y avoir rotation libre dans l'orthotitanate de méthyle. Dans l'orthotitanate d'éthyle et les orthotitanates supérieurs, la rotation libre sera restreinte.

Il est intéressant de noter que les données sur les structures d'esters des acides orthocarbonique, orthosilicique et orthotitanique obtenues à partir de leurs moments dipolaires, compte tenu des distances interatomiques et du synchronisme dans le mouvement des groupes irréguliers, s'accordent bien avec les résultats auxquels nous sommes arrivés à partir des parachors.

L'absence de rotation libre des groupes OR dans les esters de l'acide orthosilicique est d'autre part indiquée par les résultats obtenus par Kamasaki, Kotera, Jokei, Ueda [6] en 1950 de la diffraction des électrons sur le tétraméthylsilicate. Les courbes théoriques d'intensité, calculées pour les configurations cis et pour la rotation libre des groupes CH_3 ne s'accordent pas avec la courbe visuelle.

Comme nous l'avons déjà indiqué, les valeurs des moments dipolaires observées pour les esters des acides phosphoriques et phosphoreux s'accordent bien avec les valeurs des moments dipolaires calculées en admettant la rotation libre des groupes irréguliers.

Cependant, les calculs ont montré que, dans certains cas (tant pour les phosphates que pour les phosphites), il y avait un recouvrement notable des sphères d'action des forces de Van der Waals, ce qui rendait peu probable la rotation libre des groupes alcoxy dans ces composés.

Par la suite, nous avons obtenu un nombre considérable de résultats où les valeurs observées des moments dipolaires s'accordaient bien avec les valeurs calculées, dans l'hypothèse de la rotation libre des groupes irréguliers, tandis que l'examen des distances interatomiques, compte tenu des sphères d'action des forces de Van der Waals, montre un recouvrement notable des champs d'action de ces forces.

Nous avons observé un tel accord pour les esters de l'acide orthopropionique (μ observé = 1,92 D. μ calculé = 1,96 D dans le cas de rotation libre) et de l'acide orthoformique (μ observé = 1,90 D. μ calculé = 2,1 D, toujours en admettant une rotation libre), dans lesquels il y a une superposition notable des sphères d'action des forces de Van der Waals.

Récemment, nous avons mesuré les moments dipolaires de $Sb(OC_6H_5)_5$, $W(OC_6H_5)_6$ et $W(OC_6H_4CH_3)_6$ pour lesquels nous avons trouvé $\mu = 2,29$; 2,40 et 2,53 D respectivement. Si nous admettons pour ces composés une structure en bi-pyramide avec comme base un triangle équilatéral pour $Sb(OC_6H_5)_5$ et un quadrilatère pour les composés tungsténiques, les moments dipolaires expérimentaux coïncident avec ceux calculés pour la rotation libre de tous les groupements phénoxy. μ calc. pour $Sb(OC_6H_5)_6 = 2,19$ D et pour $W(OC_6H_5)_5 = 2,45$ D. Toutefois, les calculs des distances interatomiques, effectués en tenant compte des rayons de Sb, W, O et de la demi-épaisseur du noyau aromatique = 1,85 A, montrent que, par suite d'empêchement stérique, la rotation libre n'est pas possible.

Les données que nous venons de citer et qui sont d'ailleurs loin d'être complètes montrent que la coïncidence entre les valeurs observées des moments dipolaires et les valeurs calculées dans l'hypothèse de la rotation libre ne peut pas être considérée comme un critère suffisant pour la validité de cette hypothèse pour les différents groupements.

Pour trancher la question de l'existence de la rotation libre, il faut analyser les distances interatomiques de divers groupes, en tenant compte des sphères d'action des forces de Van der Waals. Le problème de la rotation libre des groupes irréguliers demande encore à être précisé. Notre conclusion est aussi celle de Franklin [7] qui indique avec raison qu'une valeur du moment dipolaire péchant par défaut par comparaison avec celle calculée dans l'hypothèse de la rotation libre, ne peut s'expliquer dans nombre de cas par l'augmentation des angles de valence du groupement polaire. Cet auteur cite à l'appui les composés $(XCH_2)_4C$, où X = Cl, Br, I et dans lesquels les valeurs de μ calculées en admettant la rotation libre sont respectivement égaux à 2,8, 2,6, 2,3 D, tandis que μ observé = 0. Franklin estime aussi que les calculs, faits dans l'hypothèse de la rotation libre dans les molécules qui ont un atome central, sont insuffisants.

Les données de diffraction des électrons et les parachors impliquent la nécessité d'admettre pour un grand nombre de cas le mouvement synchronisé vibratoire ou rotatoire des groupes irréguliers dans les limites des positions conduisant à un recouvrement minimum des sphères d'action des forces de Van der Waals.

Il est souhaitable que l'on continue à pousser les études mathématiques des modèles qui correspondent

aux mouvements synchronisés de groupes vibrants ou tournants.

Laboratoire de Chimie Organique
de l'Académie des Sciences de l'U. R. S. S.
Section de Kazan.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Gibling. — *J. Chem. Soc.* (1941), 299.

(2) Lewis et Smith. — *J. Am. Chem. Soc.* (1940), **62**, 1219, 1931.

(3) Bauer et Beach. — *J. Am. Chem. Soc.* (1941), **63**, 1394.

(4) Swirbely et Lander. — *J. Am. Chem. Soc.* (1948), **70**, 4121.

(5) Caughlan, Katz, Hodgson et Crowe. — *J. Am. Chem. Soc.* (1951), **73**, 5652.
Crowe et Caughlan. — *Ib.* (1950), **72**, 1697.

(6) Kamasaki, Kotera, Jokei et Ueda. — *Journ. Chem. Physiks* (1950), **18**, 1414.

(7) Franklin. — *J. Am. Chem. Soc.* (1951), **73**, 3512.
Stavely, Paget, Goalby et Warren. — *J. Chem. Soc.* (1950), 2300.
Beadley, Merohtra et Warlow. — *J. Chem. Soc.* (1952), 5020.

STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DU MÉTHYLÈNECYCLOPROPÈNE

Etude par la méthode du champ moléculaire self-consistant

par André Julg

Ecole Normale Supérieure, Paris

Manuscrit reçu le 24-11-53

Le succès remporté par la méthode du champ moléculaire self-consistent [1] dans le cas du fulvène [2] nous a incité à étudier par la même méthode le méthylènecyclopropène. Les calculs ont été effectués dans l'hypothèse d'une molécule plane dépourvue de tensions en admettant que les longueurs des « simples » et « doubles » liaisons étaient respectivement 1,46 et 1,35 Å. Le calcul ne correspond pas évidemment à la molécule telle qu'elle serait si elle existait réellement mais, son intérêt réside dans le fait qu'il permet de prévoir l'évolution, en l'absence de facteurs perturbateurs, des caractéristiques de structure des composés du type fulvénique quand on modifie le nombre des côtés du cycle impair. On peut espérer, en particulier, en déduire la validité des résultats donnés par la méthode L.C.A.O. classique pour l'heptafulvène [3] dont on connaît certains dérivés mais pour lesquels les calculs par la méthode du champ self-consistent seraient beaucoup trop longs.

1,35 Å — 3 — 4 — 1,46 Å — 1,46 Å — 2 — 1,35 Å — 1

Fig. 1.

Dans cette étude, seuls les électrons π ont été considérés : les fonctions hydrogénoïdes 2 *pz* les décrivant correspondent toutes à la même charge effective Z = 3,18. Toutes les intégrales électroniques ont été introduites, les tri- et quadricentriques ont été calculées par la formule de Sklar.

Pour fonctions de départ, nous avons pris des orbitales moléculaires normées avec des coefficients égaux en valeur absolue, les signes étant déterminés par la « règle des nœuds ». Les itérations ont été poursuivies jusqu'à ce que les coefficients trouvés reproduisent à quelques dix-millièmes d'electron-volts près les éléments de matrice qui avaient servi à leur calcul.

Le tableau contient les caractéristiques des différentes orbitales moléculaires finalement obtenues.

Orbitales moléculaires	e_i (*)
$\varphi_1 = 0,2205\chi_1 + 0,4315\chi_2 + 0,4520\chi_3 + 0,4520\chi_4$	0,06283
$\varphi_2 = 0,6222\chi_1 + 0,1738\chi_2 - 0,4076\chi_3 - 0,4076\chi_4$	0,06357
$\varphi_3 = 0,8325\chi_3 - 0,8325\chi_4$	0,33377
$\varphi_4 = 0,8077\chi_1 - 0,8818\chi_2 + 0,2416\chi_3 - 0,2416\chi_4$	0,37980

(*) L'unité énergétique est $\frac{Ze^2}{2a_0}$ = 43,254 e.v. pour Z = 3,18.

Dans l'état fondamental, l'énergie des électrons π est :

$$E_N = 4\ W_{2p} - 1,23097 = -98,37 \text{ e.v.}$$

Le premier potentiel d'ionisation est $\Pi = -W_{2p} - e_2 = 8,53$ e.v. Les charges électroniques indiquées sur la figure 2 donnent un moment dipolaire de 1,21 Debye, le cycle étant chargé positivement.

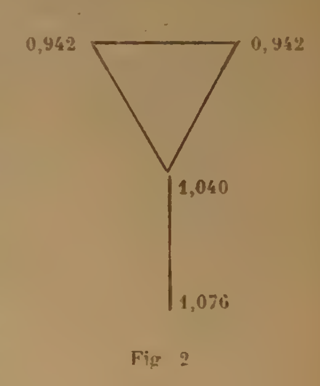


Fig 2

La première transition électronique N → V_1 est fournie par le passage d'un électron du niveau 2 au niveau 3. L'énergie de la transition est pour le singulet : $^1E_{23} - E_N = 6,27$ e.v., la force dipolaire étant de 0,22 $Å^2$. Pour le triplet, l'énergie de transition est 3,35 e.v.

Si l'on compare ces résultats à ceux fournis par la méthode L.C.A.O. classique [4], on constate tout d'abord que les deux méthodes indiquent la même direction du moment dipolaire, direction inverse de celle du moment du fulvène. Comme l'on pouvait le prévoir, la valeur de ce moment est très diminuée par rapport à celle fournie par la

théorie classique qui était de 4 DEBYE. Mais le fait d'obtenir la même valeur absolue que pour le fulvène est probablement fortuit.

Il semble donc que l'on puisse conclure à la validité des prévisions de la méthode L.C.A.O. classique pour les heptafulvènes en ce qui concerne la direction du moment dipolaire et leurs valeurs qui ne doivent pas être supérieures à celles des fulvènes.

D'autre part, comme dans le cas de la théorie empirique, l'énergie mise en jeu dans la transition N → V_1 est supérieure à celle trouvée pour le fulvène (4,95 e.v.). Ces résultats s'accordent avec les résultats L.C.A.O. qui indiquent une diminution de l'énergie de cette même transition en passant du fulvène à l'heptafulvène (*).

(*) Ce résultat en contradiction avec l'expérience a été interprêté comme un indice de non-planéité du cycle heptagonal (3). Nous nous proposons de revenir ultérieurement sur ce problème.

Dans l'ensemble, les résultats de cette étude confirment donc les principales indications du calcul L.C.A.O. classique relatives à la direction du moment dipolaire, son alternance en fonction du nombre croissant de côtés du cycle impair, ainsi que l'évolution de la transition N → V_1 seule différence importante concernant la valeur du moment nettement améliorée comme on pouvait s'y attendre.

BIBLIOGRAPHIE

(1) C. C. J. ROOTHAAN. — *Rev. Mod. Phys.*, 1950, **23**, 69.
(2) G. BERTHIER. — *J. Chim. Phys.*, 1953, **50**, 344.
(3) B. PULLMAN et A. PULLMAN. — *Les théories électroniques de la Chimie organique* (Masson et Cie, éd.), 1952, p. 404.
(4) G. BERTHIER et B. PULLMAN. — *Bull. Soc. Chim.*, 1949, **16**, D 457.

BIBLIOGRAPHIE

Les protéines : Rapports et discussions. Bruxelles, R. Stoops, 1953.

Ce volume contient les rapports présentés au 9e Conseil de Chimie Solvay, à Bruxelles, du 6 au 14 Avril 1953.

K.O. Pedersen. — *The molecular weights of proteins.*

L. Pauling. — *The configuration of polypeptides chains in proteins.*

L. Bragg. — *X-Ray analysis of protein structure.*

J. D. Watson et F. H. C. Crick. — *The stereochemical structure of DNA.*

A. C. Chibnall. — *Chemical constitution of the proteins.*

R. L. M. Synge. — *Electrophoresis, chromatography and related physical methods in application to future requirements of protein chemistry.*

V. Desreux et F. Frédéricq. — *Fractionnement et purification des protéines.*

M. L. Anson. — *The denaturation of proteins.*

K. Linderstrom-Lang. — *Degradation of proteins by enzymes.*

H. Theorell. *Some relations between prosthetic groups and proteins.*

A qui connaît les difficultés de rassembler autant de rapports, il paraîtra remarquable qu'ils aient pu être imprimés et le volume achevé en aussi peu de temps. Le résultat tangible de cette diligence est qu'elle nous fait connaître l'état exact de la question sans aucun retard, au début de l'année scolaire 1953-54

Les revues générales relatives aux protéines se suivent de nos jours à un rythme si rapide que de l'une à l'autre les progrès ne sont pas essentiels dans toutes les directions. Les Rapporteurs se sont donc limités, en principe, aux derniers résultats encore peu connus acquis par les techniques les plus nouvelles. (Ce qui le montre, c'est que sur un nombre total de près de 700 mémoires cités, plus de 100 sont de 1951, 150 de 1952, plus de 30 de 1953 Plusieurs même étaient encore sous presse en Avril). Ainsi l'ouvrage ne vise pas à être une encylopédie ; cependant il est certainement impossible de condenser en 350 pages plus d'informations choisies par des spécialistes. La discussion de ces informations occupe 53 pages qui sont la partie la plus originale du livre. Peut-ête regrettera-t-on que l'électrochimie n'ait pas été traitée dans un rapport spécial et qu'il n'y soit que rarement fait allusion.

Ce compte rendu du Conseil Solvay sera indispensable aux spécialistes qui seront heureux de pouvoir consulter une mise au point de cette qualité. Mais il peut trouver, au titre d'information générale, un public bien plus étendu auprès des simples curieux.

Les protéines sont l'objectif d'attaques convergentes venues de tous les points de l'horizon. Elles ont réalisé ce miracle, d'intéresser les physiciens les plus subtils à la chimie et à ses problémes et de les faires collaborer avec des chimistes de toute espèce, des physico-chimistes et des biologistes. Chacun y apporte son tempérament, et, même à l'intérieur d'une technique unique comme celle des rayons X, il diffère selon les chercheurs. Les uns sont lièvre et les autres tortue ; il arrive que le lièvre tombe dans un fossé dont la tortue vient le tirer. L'aptitude à formuler de brillantes hypothèses paraît en moyenne plus développée chez les physiciens : ils les abandonnent d'ailleurs aussi vite (moins de deux mois parfois) et il ne semble pas, par exemple, qu'il reste grand'chose de la conception des cyclols qui était il y a peu d'années, si terriblement à la mode, ayant sur ses concurrentes l'inestimable avantage de ne reposer sur rien.

Entre les uns et les autres il existe un véritable esprit de collaboration : si l'on peut se risquer à employer une expression aussi profane, ils sentent bien qu'ils sont tous dans le même bain. Il est très instructif de voir comment leurs résultats se complètent et comment tous sont indispensables ; un sujet aussi difficile ne peut être traité par une seule méthode, ni même par un petit nombre. Chacune doit donner tout ce qu'elle peut, comme dans une compétition olympique, et leur perfectionnement constant est une tâche ingrate et nécessaire. « Dans le passé, on s'est contenté en général de procédés purement empiriques ; mais il est certain qu'à l'heure actuelle, on peut perfectionner considérablement ces procédés par une étude préalable des propriétés physico-chimiques des protéines et de l'influence de différents facteurs » (Desreux et Frédéricq). Mais ce perfectionnement est encore insuffisant « There is a great need for technical improvement of available methods » (Synge).

Nous pouvons presque dire que c'est la physico-chimie tout entière qui lutte pour éclaircir le problème des protéines. Et si l'on pense qu'une connaissance complète de leur nature ne serait qu'une introduction au problème de la vie, on ne se sent pas trop à l'aise.

J. Duclaux.

Reihenentwicklungen in der mathematischen Physik (Développements en série de la physique mathématique), par Josef Lense, professeur à l'Ecole Polytechnique de Munich (3e édition, Berlin, W. de Gruyter, 1953, 213 pages. Prix : 26 D.M.).

Ce livre, dont la première édition date de 1933, rendra de grands services à tous ceux, notamment aux étudiants, qui s'intéressent aux problèmes de physique et de chimie théoriques. On y trouvera une étude claire, simple et condensée des principaux types de fonctions qui servent à résoudre les problèmes posés par la physique et qui se présentent, en général, sous forme de développements en série :

Séries asymptotiques, polynômes de Bernoulli, formule de sommation d'Euler et applications (chap. I) ; fonctions gamma (chap. II) ; fonctions orthogonales, fonctions de Laguerre, d'Hermite, polynômes de Tchebycheff (chap. III) ; fonctions de Bessel (chap. IV) ; fonctions sphériques (chap. V) ; fonctions de Lamé (chap. VI).

E. Bauer.

RÉUNION DE LA SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE
des 6, 7, 8, 9, 10 Juillet 1953

Progrès récents dans l'étude de la structure moléculaire

(1[re] Partie)

SOMMAIRE

La Société de Chimie Physique a bénéficié, pour l'organisation de sa Réunion annuelle de 1953, de subventions des organismes suivants :

— Ministère des Affaires Etrangères : Direction des relations culturelles.
— Union des Industries Chimiques.
— Société Kodak-Pathé.
— Etablissements Kuhlmann.
— Compagnie Française Thomson-Houston.
— Fédération des Syndicats de Producteurs de papiers, cartons et celluloses.
— Compagnie Péchiney.
— Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc.
— Centre d'Etudes et de Recherches de l'Industrie des liants hydrauliques.
— Office National Industriel de l'Azote.
— Manufacture des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, Chauny et Cirey.

Nous leur renouvelons ici nos sentiments de gratitude.

PRÉFACE

La réunion de Chimie Physique du mois de juillet dernier sur les « Progrès récents dans l'étude de la structure moléculaire » a eu un caractère assez différent des précédentes. Au lieu de prévoir une série de communications originales, le Conseil de la Société de Chimie Physique, s'inspirant de la méthode employée depuis de longues années aux Conseils SOLVAY, a demandé à des spécialistes qualifiés dix rapports d'ensemble portant chacun sur une des méthodes principales qui ont fait progresser en ces dernières années nos connaissances sur la structure moléculaire.

Ce sont ces rapports que l'on trouvera ici, ainsi que les discussions qui les ont suivis, qui les complètent et les précisent — et auxquelles a, d'ailleurs, été consacré pendant la réunion plus de temps qu'aux rapports eux-mêmes. Nous espérons que cet ensemble présentera le double caractère d'un ouvrage de recherche et d'un ouvrage d'enseignement directement utilisable par les étudiants avancés.

Le domaine couvert est vaste, depuis la théorie quantique de la liaison chimique (LONGUET-HIGGINS), jusqu'à la description des méthodes purement chimiques qui servent à déterminer les structures moléculaires si complexes des substances organiques naturelles (LEDERER).

Les autres rapports traitent des méthodes proprement physico-chimiques : diffraction des électrons (SUTTON), spectroscopie en micro-ondes (ROUBINE), localisation des atomes d'hydrogène dans les structures cristallines (GRISON), diffraction des neutrons (BACON), perturbation des niveaux électroniques par la liaison chimique (Mlle CAUCHOIS), résonance magnétique électronique (KOZYREV), résonance magnétique nucléaire (GRIVET).

Nous regrettons de ne pas avoir reçu le rapport du professeur MECKE sur les progrès récents dans le domaine de la spectroscopie moléculaire. On ne trouvera donc pas ici l'exposé qu'il nous a fait des importants travaux de son école sur la mesure des intensités dans l'infrarouge, sur le calcul des moments électriques correspondant aux diverses transitions, etc.

E. BAUER

PROGRÈS RÉCENTS DANS LA THÉORIE DE LA LIAISON CHIMIQUE

par H. C. LONGUET-HIGGINS

Wheastone Physics Laboratory University of London King's College

Introduction.

La dernière occasion à laquelle la Société de Chimie Physique a tenu une discussion sur la liaison chimique date de 1948, il y a exactement cinq ans. Les conférences présentées à cette réunion se rapportaient à de nombreux aspects de la liaison chimique en y comprenant des sujets tels que la liaison hydrogène et la nature de la liaison métallique ([1]). Mais, peut-être, l'aspect le plus moderne à cette époque était-il celui qui découle de l'application de méthodes mathématiques aux hydrocarbures conjugués et à d'autres molécules contenant des électrons mobiles ([2]). Aussi, est-il intéressant de noter, dans ces cinq dernières années, un développement supplémentaire de la théorie des liaisons chimiques saturées ([3]). Ce développement a conduit à une image plus large des structures électroniques des molécules, de sorte que nous pouvons saisir avec plus de clarté les similitudes sous-jacentes et les différences significatives entre les systèmes d'électrons localisés et non localisés.

2. Classification.

Toute représentation compréhensible de la liaison chimique doit nécessairement partir de la classification empirique des molécules en trois types principaux. La distinction de composés ioniques et covalents conduit naturellement à faire une distinction analogue entre liaisons ioniques et covalentes, mais ces deux catégories ne sont, par exemple, ni entièrement nettes ni complètes. Il est commode d'avoir une autre catégorie dans laquelle on classera les corps dans lesquels les liaisons ne sont de type ni électrostatique ni covalent. Pour ces corps, on a utilisé très fréquemment le mot d' « électron déficient » (défaut d'électrons) et bien que ce nom ait été utilisé dans des acceptions assez particulières, il convient pour grouper ensemble tous les corps dans lesquels les électrons de valence sont insuffisants pour remplir les couches de valence de tous les atomes qui s'y trouvent. Cependant, par opposition aux composés covalents et ioniques pour lesquels il est possible d'associer des types particuliers de liaison chimique, ces corps présentent ce caractère que leurs atomes ne sont pas unis l'un à l'autre par couples, mais qu'ils sont rassemblés par des électrons qui sont simultanément partagés par plusieurs atomes. De ce point de vue, il n'est pas utile de parler d'une liaison ; il vaudrait mieux parler d'électrons liants non localisés ou semi-localisés, idée qui peut s'exprimer soit par la théorie de la résonance entre des structures canoniques, soit par la théorie d'orbitales moléculaires embrassant plusieurs atomes en même temps.

3. Limites du problème.

Le problème essentiel de la théorie de la valence est d'interpréter les structures de ces différents types de molécules ou de cristaux en fonction des structures électroniques des atomes qui les composent. En première instance, ce problème revient à celui de l'évaluation des niveaux d'énergie d'une configuration donnée des atomes et à la façon dont ces énergies dépendent de la configuration atomique. En théorie, le problème devrait être traité directement, car chaque niveau d'énergie d'un système moléculaire est une solution particulière de l'équation d'ondes. Mais, en pratique, cette équation ne peut être traitée dans sa forme exacte, et cela oblige à s'adresser à l'expérience pour y trouver des guides tels que le genre d'approximations qui seront utiles pour une compréhension générale des propriétés moléculaires. Il n'y a certes pas de règles rigoureuses et bien établies pour décider des faits expérimentaux qui seront applicables à un problème particulier dans la structure moléculaire. En vérité, dans le but de comprendre les structures de molécules stables, dans leurs états fondamentaux, il est fréquemment nécessaire de faire appel à des données expérimentales relatives à des systèmes atomiques ou moléculaires fortement instables. Des notions telles que l'hybridation et l'électronégativité, auxquelles on fait appel pour relier des résultats thermodynamiques et structuraux relatifs à des molécules stables, ont leurs racines dans la théorie de la structure atomique et exigent, pour leur évaluation, des données relatives à des systèmes qui ne constituent, en aucune sorte, des entités moléculaires stables. Aussi, les ramifications de la théorie de la valence s'étendent-elles à des domaines tels que la spectroscopie électronique et la spectrométrie de masses, et il est difficile,

sinon impossible, de définir clairement les limites de cet énorme sujet. Pour ces raisons, nous ne ferons ici pas grand'chose de plus que de passer en revue les progrès les plus importants qui auront été faits dans ces cinq dernières années du point de vue des conceptions, en n'indiquant que très rapidement les bases du travail expérimental dans les domaines alliés et sur lesquelles reposent ces nouvelles idées.

4. Les deux principales méthodes.

La théorie de la valence s'est développée, depuis l'avènement de la mécanique ondulatoire, selon deux directions principales. L'étude de la molécule d'hydrogène donnée par Heitler et London a été reprise et développée par Slater et Pauling pour former ce qui est connu comme la théorie de la liaison de valence, et celle-ci, à son tour, s'est développée sous la forme de la théorie de la résonance entre des structures valentielles canoniques. La base de la théorie de la valence est que la stabilité de la liaison covalente provient de l'énergie d'échange de deux électrons occupant deux orbitales atomiques qui se recouvrent. Dans les molécules saturées, avec l'approximation du couplage parfait, chaque liaison par paire d'électrons est indépendante de chaque autre liaison, en ce sens qu'il n'y a pas de relation entre les spins des électrons de différentes liaisons. D'autre part, dans les molécules conjuguées et les corps ayant des électrons non localisés, il est nécessaire de tenir compte des différentes façons d'apparier les électrons entre eux et il faut considérer de telles substances comme résonnant entre différentes structures dont chacune correspond à un schéma particulier d'appariement.

De son côté, la méthode des orbitales moléculaires part de la théorie de la molécule ionisée d'hydrogène, dans laquelle un électron est associé à deux noyaux, et admet que, dans une molécule, chaque électron peut se mouvoir dans toute la molécule. Bien que, comme on peut le montrer facilement [4], la méthode des liaisons de valence et la méthode des orbitales moléculaires conduisent aux mêmes fonctions d'ondes approchées si on les utilise à l'approximation la plus poussée, ces deux méthodes emploient des concepts très différents et ont été quelquefois considérées comme des théories rivales, plutôt que donnant des images complémentaires.

5. Orbitales moléculaires localisées.

On admettait communément, jusqu'à il y a quelques années, que la méthode de liaisons de valence était meilleure pour représenter les molécules dans lesquelles les liaisons sont localisées, et que la méthode des orbitales moléculaires était plus utilisable pour les molécules conjuguées et les cristaux métalliques où les électrons se meuvent librement dans tout le système. Les sels cristallisés, dans lesquels les liaisons sont de caractère essentiellement électrostatique, peuvent être aussi bien décrits par l'une ou l'autre de ces théories car, même en première approximation, les fonctions d'ondes que donnent ces théories sont identiques. Ce n'est que récemment que l'on a vu que la méthode des orbitales moléculaires peut être mise sous une forme dans laquelle la nature localisée des liaisons saturées et leur caractère d'orientation apparaissent comme une conséquence directe du principe d'exclusion de Pauli. La première personne qui ait souligné ce point semble avoir été Mulliken [5], mais ce n'est qu'après la guerre que la fécondité de cette suggestion a été complètement appréciée. Dans les comptes rendus de notre dernière discussion sur « La liaison chimique », Coulson [6] a attiré l'attention sur la possibilité d'écrire de deux façons la fonction d'onde orbitale moléculaire pour le méthane : la première correspondant au fait d'assigner les électrons de valence à des orbitales s'étendant à toute la molécule et la seconde représentant une configuration dans laquelle deux électrons sont associés à chaque liaison CH. On trouvera dans le même volume une étude [7] de la molécule de diborane faite avec les orbitales moléculaires localisées, deux électrons étant donnés à chacune des deux liaisons à trois centres localisées sur les différents côtés du pont central. Cependant, l'exposé le plus complet de la théorie des orbitales moléculaires localisées est dû à Lennard-Jones, Hall et Pople [8] qui ont montré comment la notion d'orbitales localisées conduit à la compréhension de quelques principes importants de stéréochimie. Ils partent de l'unique hypothèse (qui a été très utilisée pour la description des atomes) que les électrons d'une molécule, au moins à son état fondamental, peuvent être représentés d'une façon adéquate par un produit anti-symétrique de fonctions d'onde à un électron — en d'autres termes, que les électrons se meuvent plus ou moins indépendamment, en obéissant au principe d'exclusion de Pauli.

Mais un produit anti-symétrique d'orbitales moléculaires peut être mis sous la forme d'un déterminant, et les déterminants jouissent de la propriété d'être invariants si leurs lignes ou leurs colonnes sont l'objet d'une transformation orthogonale. Ce fait mathématique abstrait entraîne, comme l'a signalé Coulson, l'importante conséquence suivante : si, d'une part, nous décrivons la molécule de méthane en affirmant qu'il y a deux électrons pour chacune des quatre orbitales moléculaires (une symétrique et trois dégénérées) et si, d'autre part, nous préférons dire qu'il y a deux électrons pour chacune des quatre orbitales équivalentes formés des quatre orbitales non localisées, nous avons là deux représentations qui

sont physiquement identiques, car elles correspondent exactement à la même fonction d'ondes totale. Cependant, avec la première représentation, l'énergie de répulsion des électrons (qui doit avoir la même valeur totale dans les deux représentations) apparaît en partie en tant qu'énergie de répulsion coulombienne et en partie en tant qu'énergie d'échange entre les orbitales moléculaires : tandis que, dans la seconde représentation, elle apparaît presque entièrement en tant qu'énergie de répulsion coulombienne entre orbitales localisées. LENNARD-JONES, HALL et POPLE concluent qu'une représentation beaucoup plus claire de l'état fondamental est donnée par la formulation de l'orbitale localisée et que cette représentation conduit plus naturellement à la constance approchée des propriétés de liaison dans les séries homologues. Ils s'appuient pour cela sur l'importance des répulsions électroniques dans la détermination des angles de valence et sur le rôle des doublets non partagés dans le maintien des configurations stéréochimiques, rôle reconnu par SIDGWICK et POWELL [9], il y a quelques années, dans une revue heuristique des preuves expérimentales.

6. Angles valentiels et doublets non partagés.

L'importance des généralisations avancées par SIDGWICK et POWELL [9] pour représenter les faits de la stéréochimie est devenue de plus en plus claire depuis le développement de la spectroscopie à ondes ultracourtes, qui nous a donné les valeurs les plus précises, actuellement utilisables pour les dimensions géométriques de petites molécules. Il vaut peut-être la peine de mentionner ici, à ce sujet, avec quelle précision les résultats acquis par cette méthode ont confirmé la constance des longueurs de liaisons et des angles valentiels dans les molécules saturées. Pour prendre un exemple particulier, dans tous les composés du carbone tétraédrique étudiés à l'heure actuelle (à l'exception, par exemple, de composés cycliques tels que le cyclopropane), on a trouvé que les angles valentiels de l'atome de carbone ont, à moins de 2,5 degrés, la valeur de l'angle tétraédrique (en général, à moins de un ou deux degrés près), et que la longueur de la liaison C-H semble, dans les limites de l'erreur expérimentale [10], ne dépendre que de l'état de valence de l'atome de carbone. On ne peut pas dire, par exemple, que de si frappantes régularités soient complètement interprétées par la théorie des orbitales moléculaires localisées, mais on peut dire que nous commençons à comprendre, avec cette théorie, pourquoi les distances de liaison et les angles valentiels doivent être, au moins grossièrement, constants. La tendance des éléments non métalliques, particulièrement ceux de la première colonne du tableau périodique, à former des liaisons de valence faisant des angles définis, apparaît comme une conséquence directe du principe d'exclusion de PAULI, lequel exige que les orbitales, localisées ou non, de chaque doublet d'électrons soient mutuellement orthogonales, et il y a peu de configurations compatibles avec cette condition. Pour illustrer l'importance du principe d'exclusion dans l'établissement des règles usuelles de covalence, il est instructif de considérer les composés formés par le bore et d'autres éléments du côté gauche du tableau périodique, où le nombre de paires d'électrons de valence est inférieur au nombre des orbitales orthogonales utilisables. Dans de tels composés, les règles stéréochimiques usuelles jouent avec moins de rigueur, et cela explique pourquoi, dans de telles molécules, il est difficile de représenter les configurations électroniques avec les termes du vieux symbolisme des composés covalents. Ainsi, les structures qui ont été récemment établies pour des composés tels que B_5H_9 [11, 12] et le diméthylbéryllium [13], bien que facilement compréhensibles dans la théorie des orbitales moléculaires semi-localisées, seraient tout à fait inintelligibles dans le cadre de la stéréochimie classique, dont les règles reposent essentiellement sur la présence de couches complètes de valence.

Un autre topique sur lequel la théorie des orbitales moléculaires localisées a projeté une lumière nouvelle est le rôle des doublets d'électrons non partagés dans la conservation des angles valentiels dans les molécules covalentes. L'orbitale occupée par un doublet non partagé d'électrons de valence, ou appartenant à un groupe complet d'orbitales de valence, doit être orthogonale à toutes les autres, de sorte qu'un doublet d'électrons de valence non partagé doit avoir des interactions avec un doublet d'électrons d'une liaison covalente, de façon très analogue aux interactions des liaisons entre elles. La principale différence entre l'orbitale d'un doublet non partagé et une orbitale liante sera l'intensité de l'hybridation : normalement, le pourcentage de caractère *s* dans une orbitale de doublet non partagé sera supérieur à celui d'une orbitale liante, mais la valeur des angles valentiels dans l'ammoniac et la glace font penser que, pour les éléments de la première période, cette différence dans l'hybridation n'est pas aussi grande qu'on ne l'avait, une fois, supposée.

L'importance des doublets non partagés sur les propriétés moléculaires est bien illustrée par la très large contribution qu'ils apportent aux moments dipolaires de molécules telles que l'eau [14] ou NH_3. Tout calcul de moments dipolaires de liaison qui ne tiendrait compte que de la distribution des électrons liants conduirait à de sérieuses erreurs, même sur le signe du moment dipolaire calculé. Bien que la théorie des moments dipolaires ne soit, à l'heure actuelle, en aucune façon complète, nous

savons, au moins maintenant, que les doublets non liants dans l'eau apportent la contribution particulière la plus forte au moment et cela est, probablement, un phénomène général.

7. Corrélation entre électrons.

Il y a à joindre à ces développements quelques récents travaux sur la corrélation des positions des électrons dans les atomes et les molécules. Cette ligne de pensée, due d'abord à Artmann [15], reprise par Zimmerman et Van Rysselberghe [16], et fouillée récemment par Linnett et Poë [17] cherche à déterminer les positions relatives les plus probables des électrons dans un atome ou une molécule, particulièrement ceux de la couche de valence. En écrivant la fonction d'ondes d'un atome, tel que Ne, sous la forme d'un déterminant d'orbitales atomiques, on peut calculer la configuration relative la plus probable des électrons de la couche externe et déterminer les valeurs les plus probables des angles entre leurs diverses directions par rapport au noyau. (Pour effectuer ces calculs, il n'est pas nécessaire de « préparer » l'atome dans un état quelconque d'hybridation — ce qui, en fait, ne signifierait rien pour un atome tel que Ne.) Il apparaît que la configuration la plus probable est telle que les quatre électrons de spin positif sont disposés tétraédriquement autour du noyau et qu'il en est de même pour les électrons de spin négatif, excepté qu'il n'y a pas de corrélation entre ces deux tétraèdres. Ce résultat est intéressant non seulement par lui-même, mais à cause de la lumière qu'il projette sur la stéréochimie des molécules où il y a un atome avec une couche de valence du type néon. Dans le méthane, par exemple, on peut s'attendre à ce que la configuration des électrons externes ressemble à celle de l'atome de néon. En admettant que les électrons de valence dans le méthane sont plus fortement concentrés dans les directions des quatre atomes d'hydrogène, la disposition tétraédrique des liaisons dans le méthane découle naturellement de la configuration la plus probable des deux séries d'électrons dans l'atome de néon. L'exemple que nous venons de donner est surtout une indication de la voie dans laquelle la notion de corrélation électronique dans les atomes a été utilisée pour éclairer la stéréochimie des molécules, et bien que cette conception soit à première vue très différente de celle de Lennard-Jones, Hall et Pople, elle souligne encore une fois le rôle important joué par le principe d'exclusion dans la stéréochimie des composés covalents normaux.

8. Orbitales des atomes lourds.

Jusqu'à présent, nous n'avons étudié que la théorie qualitative de la localisation et les idées de base de la stéréochimie. Dans la littérature récente, on trouve ces idées appliquées surtout aux composés du carbone, de l'azote et de l'oxygène. Une conséquence amusante de la formulation en orbitales localisées est que la double liaison dans l'éthylène peut, légitimement, être considérée comme une paire de liaisons « courbes » et que la triple liaison dans l'acétylène comme un ensemble de trois liaisons courbes dans des plans faisant entre eux des angles de 120°, comme dans l'ancienne théorie des tensions de Baeyer [18]. Cette façon de penser réconcilie l'ancienne et la nouvelle interprétations des molécules à fortes tensions, telles que le cyclopropane ou l'oxyde d'éthylène, et c'est pourquoi elle est la bienvenue en tant que progrès de la théorie de valence, à caractère qualitatif, sinon quantitatif. Il est cependant important d'essayer et d'étendre les nouvelles idées aux éléments les plus lourds du tableau périodique, et dans cette zone, il n'y a pas eu, jusqu'à présent, beaucoup de travail à caractère quantitatif. Une des raisons de ce fait est que nous ne savons pas du tout dans quelle mesure les orbitales *d*, et peut-être même les orbitales *f* [19], entrent en jeu lorsqu'un atome lourd entre en combinaison chimique. Il semble très probable que les énergies relatives des orbitales *s*, *p*, *d*, *f* sont considérablement modifiées en présence d'atomes liés, de sorte que toutes les conclusions étayées sur un raisonnement qualitatif seul ont de fortes chances d'être sans valeur.

9. Espèces instables.

Une importante application de la théorie des orbitales localisées concerne la détermination de la charge dans une molécule dont toutes les couches sont remplies et de laquelle on a retiré un ou plusieurs électrons. Si, par exemple, on ionise la molécule d'éthane pour obtenir $C_2H_6^+$, il peut être intéressant de connaître la distribution de la charge positive dans la molécule ionisée. Des considérations de symétrie demandent que le « creux » positif ait la forme d'une des orbitales moléculaires non localisées. Mais nous avons vu qu'il est possible de passer facilement des orbitales localisées aux non localisées et inversement par une transformation orthogonale. Il s'ensuit que la forme du « creux » positif doit pouvoir s'exprimer comme une somme de contributions des différentes liaisons, et que les grandeurs de ces contributions peuvent être déterminées en résolvant un ensemble d'équations séculaires avec un petit nombre de paramètres d'énergie. L'évaluation de ces paramètres est difficile, mais dans des séries de molécules semblables telles que les paraffines, on peut les considérer comme constants, de sorte que l'on peut avoir des renseignements utiles sur les distributions de charge et les potentiels d'ionisation dans des séries homologues de composés. Le

travail de Hall [20] a montré que les données utilisables sur les potentiels d'ionisation sont cohérentes avec des valeurs raisonnables de ces paramètres, bien qu'il y ait, inévitablement, une grande part de liberté dans leur choix.

Un ensemble très voisin d'idées théoriques étaye le travail récent de Dewar [21] et d'autres sur les structures électroniques des intermédiaires ioniques que l'on suppose prendre part à certains types de réactions organiques catalysées. L'existence de structures non classiques dans différents intermédiaires de réaction est, maintenant, bien admis. C'est une généralisation naturelle à des espèces instables de structures qui ont été établies de façon définitive pour des complexes stables tels que Ag ClO_4, C_6H_6 [22]. En accord avec les résultats des rayons X, l'ion argent est lié au milieu des côtés de deux anneaux benzéniques, les deux ions associés à chaque molécule de benzène étant fixés sur les côtés opposés et de part et d'autre du plan du noyau. L'interprétation naturelle d'une telle structure est d'admettre que les électrons π du noyau benzénique forment des liaisons par don d'électrons aux ions métalliques, tout comme s'ils étaient des électrons non partagés. Cette possibilité provient du fait que les électrons π sont les électrons les plus faiblement liés de la molécule de benzène et sont très accessibles à l'approche d'un cathion perpendiculairement au plan de la molécule. On connaît de nombreux autres exemples de complexes donneurs formés par des composés éthyléniques, et il est naturel de supposer que ce phénomène peut se produire chaque fois qu'un atome chargé positivement et ayant une orbitale vacante est libéré au voisinage d'une liaison double. A l'aide de ces hypothèses, Dewar, Roberts, Winstein et autres ont rendu compte, avec succès, de nombreux réarrangements moléculaires, et l'idée de ce que l'on appelle un « complexe π » comme intermédiaire dans les réarrangements des ions carbonium est, maintenant, généralement adoptée. (Un type très différent de complexe moléculaire est illustré par le système iode-benzène. De tels complexes à « transfert d'électron » ont été étudiés à fond par Mulliken ; nous les considérerons avec plus de détails, ultérieurement.)

10. Systèmes à défaut d'électrons.

Avant de revenir à un examen plus détaillé de la distribution des électrons dans les liaisons individuelles, il peut être intéressant de faire rapidement mention de deux autres domaines dans lesquels la théorie des orbitales moléculaires fournit encore de notables résultats de nature qualitative. Nous avons signalé rapidement déjà le premier de ces domaines — les structures des molécules à défaut d'électrons et des solides. Il importe cependant de signaler particulièrement la récente interprétation faite par Duffey [23] de la structure électronique du pentaborane. Bien que la structure, telle qu'elle a été récemment déterminée, n'ait pas été prévue, pour autant que nous le sachions, par un théoricien, son interprétation dans le cadre de la théorie orbitale est remarquablement nette et satisfaisante. Des seuls arguments qualitatifs, basés sur des considérations de symétrie, on peut classer les orbitales en type liant et type anti-liant, et le nombre d'électrons de valence est juste suffisant pour saturer toutes les premières, à deux électrons chacune, de sorte que la molécule possède une structure à couches complètes. La description de B_5H_9 faite par Duffey est très apparentée à la théorie de Rundle des structures des composés organo-métalliques du platine [24] et d'autres métaux et il semble probable que la théorie descriptive des composés à défaut d'électrons doive devenir rapidement aussi clairement définie que la théorie classique des structures covalentes normales.

11. Sytèmes conjugués.

Le second domaine est celui des systèmes conjugués dans lesquels la présence d'un ensemble d'orbitales atomiques à recouvrement mutuel confère à la molécule une substantielle énergie de résonance mutuelle et une aptitude à transmettre des perturbations à des distances relativement grandes. La caractéristique structurale essentielle d'un système conjugué est la présence d'électrons mobiles dans ce système, en général du type π, et la théorie des électrons π mobiles avait, d'ailleurs, atteint un stade presque complet de développement à l'époque de la Réunion de 1948. D'une part, la méthode de liaison de valence a été employée pour calculer les énergies de résonance des hydrocarbures aromatiques, et sa contrepartie qualitative, la théorie de la résonance, a été, et est toujours, utilisée par les organiciens, pour interpréter les réactivités des molécules conjuguées en fonction de leurs structures chimiques. D'autre part, la méthode des orbitales moléculaires, combinée à la puissante technique de la théorie des perturbations, s'est révélée donner une explication mathématique simple et, aussi, satisfaisante des effets de substitution sur le comportement chimique [25]. Il y a eu, ces dernières années, de nombreux calculs intéressants relatifs à des composés déterminés et nous devons signaler, en particulier, les travaux de Coulson [26], Robertson [27] et autres sur les longueurs des liaisons aromatiques, ceux de A. et B. Pullman et de leurs collaborateurs [28] sur les propriétés des fulvènes et des éthylènes thermochromes, ceux de P. et R. Daudel [29] et de leurs collaborateurs sur les réactions d'échange et les réactions photochimiques et,

enfin, ceux de R. D. Brown [30] sur diverses réactions d'addition. Ces calculs, menés selon des voies conventionnelles sont, naturellement, d'une grande importance par la confirmation de la théorie de base, mais il est, peut-être, plus intéressant, ici, de considérer un travail récent qui nous permet d'énoncer des règles générales pour la prévision des variations de propriétés moléculaires en fonction des variations de structure. Jusqu'à une époque récente, la seule théorie générale à ce sujet était la théorie de la résonance que l'on peut, cependant, difficilement considérer comme une extension rigoureuse de la théorie des liaisons de valence, étant déduite de celle-ci plus par simplification intuitive que par une logique rigoureuse. Par ailleurs, on a récemment montré que la théorie des orbitales moléculaires pouvait donner des résultats utiles en ce qui concerne des structures assez compliquées avec aussi peu d'efforts que la théorie conventionnelle de la résonance et sans autres approximations que celles qui ne sont pas inhérentes à la méthode elle-même.

On a montré depuis 1947 que l'effet d'un substituant sur l'énergie d'un système conjugué est déterminé par la densité de charge des électrons π au point de substitution [3]. Pour utiliser ce résultat, il est évidemment nécessaire d'avoir une méthode approchée simple de calcul de la distribution des charges dans une molécule conjuguée. Une telle méthode a été trouvée pour les systèmes hydrocarbonés alternés, c'est-à-dire les systèmes ne contenant pas de cycles à nombre impair d'atomes [32]. On a montré facilement que dans un hydrocarbure normal alterné, tel que le naphtalène, il y a une moyenne de juste un électron π sur chaque atome de carbone et que le même résultat s'applique à un radical neutre, tel que le benzyl, contenant un nombre impair d'atomes conjugués. On peut montrer, en outre, que dans les radicaux alternés, l'orbitale moléculaire d'un électron non partagé, qui se trouve au sommet de la couche de valence, n'appartient qu'aux seuls atomes alternants. Cela signifie que si l'électron célibataire est enlevé pour donner un ion positif, ou si on en ajoute un autre à la même orbitale, en créant ainsi un ion négatif, le déficit ou l'excès de charge est distribué entièrement entre tous les atomes alternés. De plus, par un heureux hasard, la distribution de l'électron célibataire dans un radical peut être trouvée de façon extrêmement simple par la règle suivante. Assignons à chaque atome conjugué un nombre tel que la somme des nombres des voisins d'un atome donné soit nulle et que la somme des carrés de tous les nombres soit égale à un. Chaque nombre représente, alors, un coefficient orbital atomique et son carré donne la probabilité que l'électron célibataire dans le radical, ou la charge dans l'ion correspondant, soit localisé en ce point. La distribution de charge dans l'ion hydrocarburé alterné étant donnée, la variation d'énergie due à la substitution d'un atome de carbone quelconque par un hétéroatome peut être calculée immédiatement par la théorie des perturbations. De cette façon, on peut établir une corrélation dans la chimie d'une famille de composés « isoconjugués » [33] et l'on a pu, ainsi, interpréter de façon très satisfaisante, par exemple, la chimie comparée du naphtalène, de la quinoléine et de l'isoquinoléine. Complétant cette nouvelle théorie de la chimie aromatique, Dewar [34] a donné une méthode de comparaison de molécules qui ne sont pas isoconjuguées l'une de l'autre. La technique de Dewar repose sur une application de la théorie des perturbations à une modification de la méthode usuelle des orbitales moléculaires. Par cette méthode, il est possible d'exprimer l'énergie de localisation pour une réaction de substitution aromatique en fonction de la distribution de l'électron célibataire dans le radical formé en supprimant de l'hydrocarbure la position attaquée. De cette façon, on peut rapidement prévoir, avec une étonnante sûreté, les réactivités des différentes régions dans des hydrocarbures aromatiques, chose que même la théorie de la résonance ne peut pas faire.

12. Résonance ionique covalente.

C'est sur ces bases théoriques générales que l'on doit poser tous les problèmes concernant les détails intimes de la liaison chimique dans les molécules individuelles. Il est naturellement plus facile, pour une théorie approchée, d'interpréter les caractères les plus importants de la structure moléculaire et les grandes analogies entre différentes molécules, que de donner une explication quantitative des plus subtiles différences entre ces molécules. Cependant, la théorie de la valence commence, maintenant, à donner des réponses à des questions relatives à des « effets du second ordre », tels que de faibles différences entre distances de liaison, énergies de dissociation, moments dipolaires, etc... La première tentative qui ait enregistré de notables succès dans cette direction est la théorie de Pauling de la résonance ionique-covalente [35], et bien que cette théorie ait eu à être retouchée dans ses détails récemment, son idée la plus importante est, vraisemblablement, appelée à rester. Pauling a montré que le moment dipolaire de molécules du type A-B était en relation étroite avec la différence entre l'énergie de dissociation de A-B et la moyenne des énergies de dissociation de AA et BB ; sur la base de cette règle empirique, il a fondé la notion semi-théorique de l'électronégativité. Dans la théorie initiale de Pauling, le moment dipolaire de A-B provient entièrement de la contribution des structures ioniques telles que A^+B^-, la contribution étant d'autant plus

forte que la différence des électronégativités entre A et B est plus forte. Un rapport théorique était donc ainsi établi entre le moment dipolaire d'une liaison et son énergie de formation, en admettant que ces deux quantités puissent être définies sans ambiguïté. Dans les molécules polyatomiques, par contre, la répartition de l'énergie et du moment dipolaire entre les diverses liaisons est, dans une certaine mesure, arbitraire, et c'est pourquoi il est nécessaire de disposer de quelques moyens théoriques de répartition de ces quantités. Cela a été apporté par la notion d'hybridation, selon laquelle les orbitales atomiques formant les liaisons n'ont pas besoin d'être des orbitales *s*, *p*,... etc., pures, mais des combinaisons de ces orbitales ; PAULING a adopté, comme mesure du pouvoir de formation des liaisons, le facteur angulaire de l'orbitale dans la direction de la liaison. Pour des molécules telles que les halogénures de méthyle, cette théorie grossière mais commode joue très bien. (WARHURST [36], à la Réunion de 1950 de la Royal Society, a donné un excellent exposé de l'état de cette théorie).

Cependant, spécialement lorsque nous avons à faire aux éléments situés plus bas dans le tableau périodique, il y a une autre possibilité de résonance impliquant des structures à double liaison en même temps que des formes purement ioniques, et cela introduit de telles incertitudes dans la théorie que des prévisions sûres relativement aux moments dipolaires deviennent impossibles en fait. Aussi, semblait-il il y a quelques années, que la théorie de la résonance entre formes ioniques et covalentes, ci-dessus esquissée, avait atteint la limite de ses possibilités, et COULSON [37], dans une revue critique de la méthode, attirait l'attention sur certains des énormes obstacles qui s'opposeraient à des progrès ultérieurs dans cette direction. Il est difficile de connaître les énergies qu'il faut associer aux parties covalente et ionique de la fonction d'onde, et de l'intégrale d'échange entre ces deux parties ; et si, comme c'est le cas usuel, les orbitales formant la liaison sont hybridées, les deux grandeurs, rayon atomique et électronégativité effective, sont très sensibles au degré d'hybridation. Les calculs de moments dipolaires par la méthode de la résonance ionique-covalente sont particulièrement sujets à caution à cause du rôle prédominant des doublets non partagés : l'additivité des propriétés de la liaison est détruite par la non-indépendance, la délocalisation partielle et, aussi, dans quelques cas, par la « courbure » des liaisons. COULSON pensait qu'il fallait clarifier la relation entre l'hybridation et la résonance ionique pour pouvoir comprendre l'origine réelle des distributions de charges asymétriques, et MOFFITT [38] confirmait la nécessité de préciser l'état de valence avant de définir théoriquement les électronégativités.

Cependant, la théorie de la résonance entre liaisons ioniques, liaisons simples, liaisons doubles, a un regain d'intérêt depuis les récents développements de méthodes précises de détermination de la distribution des électrons dans les molécules. Les spectres d'absorption en ondes courtes des gaz peuvent donner des renseignements très précis, non seulement quant aux dimensions des molécules polaires, mais encore quant à leurs moments dipolaires et à leurs constantes de couplage quadrupolaire nucléaire, ce qui éclaire le champ effectif des électrons de valence au voisinage de certains noyaux. Dans un important article publié en 1949, TOWNES et DAILEY [39] ont montré que la dissymétrie du champ électrique autour d'un noyau provient, essentiellement, d'un excès ou d'un déficit en électrons *p* dans la molécule par rapport à l'atome isolé. Dans une molécule telle que HCl où, vraisemblablement, seules deux structures de résonance sont importantes, nous pouvons déterminer, à partir de la constante de couplage quadrupolaire et du moment dipolaire, à la fois le pourcentage du caractère ionique dans la liaison et, également, l'intensité de l'hybridation de l'orbitale du chlore formant la liaison. Il s'ensuit, comme on pouvait s'y attendre, que l'orbitale liante est *p* à peu près pure : des informations de même nature, quoique moins sûres, ont pu être obtenues à partir d'expériences sur des molécules polyatomiques aussi bien que pour des diatomiques. Une intéressante application de cette technique apparaît dans le travail de GOLDSTEIN et BRAGG [40] sur le chloroéthylène : ces auteurs ont montré, en partant de la structure hyperfine du spectre de rotation, que le champ électronique autour de l'atome de chlore n'avait pas la symétrie axiale autour de la ligne C-Cl ; cela montre que les structures impliquant un chlore doublement lié doivent contribuer à l'état de la molécule. Jusqu'à présent, les données sur les constantes de couplage quadrupolaire ne permettent pas de faire des généralisations sûres en ce qui concerne le caractère ionique ou l'hybridation des liaisons, sauf dans les liaisons formées par les halogènes : le pourcentage de caractère *s* est très petit, à moins que ces atomes ne soient unis à des éléments de la première période tels que le carbone ou le fluor. Cependant, MOFFITT [41] a étudié l'effet de l'hybridation sur les moments dipolaires et les constantes de couplage quadrupolaire des molécules, et l'accumulation récente de données provenant d'expériences en ondes ultra-courtes doit permettre de contrôler quantitativement ses idées.

13. Recouvrement et force de liaison.

MULLIKEN [42] et MACCOLL [43] ont proposé une nouvelle voie à la théorie des forces de liaison. Ces auteurs supposent, avec PAULING, que « de deux

orbitales d'un atome, celle qui a le recouvrement le plus grand avec une orbitale d'un autre atome formera la liaison la plus forte », mais, au lieu de prendre le facteur angulaire de l'orbitale comme mesure de son pouvoir de former une liaison, ils préfèrent, assez raisonnablement, considérer l'intégrale de recouvrement entre deux orbitales comme mesure de la force de liaison entre eux. MULLIKEN exploite les conséquences de son hypothèse en se servant des tables de valeurs d'intégrales de recouvrement et réussit à interpréter de nombreux faits expérimentaux. La différence entre les atomes de la première et seconde période dans leur aptitude à former des liaisons multiples peut être attribuée à la plus grande « force » des liaisons σ dans la seconde colonne ; la courte longueur relative des liaisons polaires peut être reliée à un « indice de polarité » théorique, en harmonie avec le travail de SHOMAKER et STEVENSON ([44]) ; et les énergies intermoléculaires peuvent être interprétées semi-quantitativement en fonction des intégrales de recouvrement. Dans son dernier article, MULLIKEN étend cette théorie aux orbitales hybrides *s-p*, et montre qu'en aidant à la formation d'une liaison, « une petite hybridation fait un long chemin ». En fait, il y a un rapport assez étroit entre la théorie du recouvrement de MULLIKEN et la théorie initiale de PAULING de la force de liaison. La « formule magique » de MULLIKEN ([45]). pour la force d'une liaison, fait intervenir non seulement l'intégrale de recouvrement, mais aussi les potentiels d'ionisation des orbitales en question ; ces potentiels, comme il l'a montré, sont étroitement reliés à l'électronégativité qu'il considère être la moyenne du potentiel d'ionisation et de l'affinité électronique de l'atome dans un état de valence approprié.

14. Complexes de transfert de charges.

Il nous faut mentionner ici quelques articles importants de MULLIKEN ([46], [47]) sur la formation de complexes moléculaires. Il y donne une interprétation des forces de liaison et des spectres d'absorption de complexes formés entre donneurs et accepteurs d'électrons, tels que ceux que forment halogènes et molécules aromatiques. Il pense que de tels complexes moléculaires doivent leur stabilité à un transfert partiel de charge négative, du donneur à l'accepteur, avec formation simultanée d'une liaison faible ; de cette façon, il donne une interprétation à la fois de la fréquence et de l'intensité de la bande d'absorption des solutions d'iode dans le benzène. Il ressort de la théorie de MULLIKEN une distinction entre complexes « internes » et « externes » dans les réactions de transfert de charge, et MULLIKEN expose en détail le mécanisme des réactions de substitution aromatique. Il suggère que les forces de transfert de charge peuvent jouer un rôle important dans la détermination des structures de certains cristaux moléculaires, et il semble probable que la théorie de MULLIKEN doive jeter une nouvelle clarté sur la nature des interactions intermoléculaires spécifiques.

15. Etudes quantitatives.

Il nous est, malheureusement, impossible, dans l'espace qui nous reste, de faire plus que de signaler les progrès techniques qui ont été réalisés du côté quantitatif de la théorie de la valence. Un très important symposium sur l'application des méthodes de mécanique ondulatoire à la théorie de la valence s'est tenu à Long Island (New-York) en septembre 1951. Les comptes rendus de cette réunion constitueront, pendant quelques années, un excellent instrument de travail pour les chercheurs dans ce domaine. La plupart des articles se rapportaient à l'application quantitative de méthodes standard à des molécules particulières telles que H_2 et CO_2, un tel travail étant un préliminaire essentiel à l'établissement de méthodes générales sûres. La plus grande partie de la discussion a été consacrée à des questions techniques telles que l'évaluation des intégrales apparaissant dans les problèmes moléculaires ; mais il faut signaler ici un article de MOFFITT sur les forces interatomiques, dans lequel il esquisse une méthode évitant les écueils de l'approximation orbitale telle qu'on l'applique ordinairement. Il soutient que le rôle propre d'une théorie des molécules n'est pas de prévoir leurs énergies absolues mais de fixer la part de l'énergie due à l'interaction entre les atomes. La théorie des orbitales atomiques est tout à fait inadéquate pour remplir la première tâche, même dans le cas d'atomes isolés, mais il est probable qu'elle est mieux adaptée au dernier problème. Cela provient du fait que l'énergie d'atomisation d'une molécule n'est, seulement, qu'une faible fraction de l'énergie requise pour la dissocier en noyaux et électrons ; c'est pourquoi un atome conserve beaucoup de sa structure caractéristique électronique, pour ainsi dire, même s'il est en combinaison chimique. Guidé par cette idée, MOFFITT rend compte, presque quantitativement, des positions des états inférieurs de O_2 en s'arrangeant simplement pour que, lorsque les atomes sont à une distance infinie, l'énergie ait la valeur spectroscopique comme pour deux atomes d'oxygène. Le pouvoir de la théorie est, par ce moyen, amélioré au-delà de toute idée et le phénomène gênant de l'interaction configurationnelle est réduit à un minimum.

La Conférence de Long Island a fait monter à la surface plusieurs des plus importants problèmes courants de la théorie de la valence et, en conclusion, nous indiquerons brièvement les directions dans lesquelles progresse le travail théorique courant. Pour les petites molécules, on continue les tentatives

de calcul des énergies moléculaires sans aucune approximation. Le travail de MULLIGAN [49] sur CO_2 est un exemple frappant de ce qui peut être fait. La méthode utilisée était l'élégante méthode de ROOTHAAN des orbitales moléculaires self-consistantes, toutes les intégrales étant prises en considération. L'évaluation de ces intégrales est la partie la plus pénible de ces calculs, mais des tables complètes en seront calculées en Angleterre et en Amérique et seront bientôt utilisables pour la plupart des problèmes simples. Pour les molécules plus grosses, on étudie les énergies et intensités des transitions électroniques, en vue d'interpréter les abondantes données des spectres électroniques. Deux questions importantes surgissent ici : dans quelle mesure deux configurations électroniques différentes s'influencent-elles l'une l'autre, et dans quelle mesure est-il légitime de considérer les électrons σ et les électrons π comme des systèmes indépendants ? Ces questions font l'objet de nombre de discussions, et il serait prématuré d'exprimer une opinion définie à l'heure actuelle. Nous n'avons fait qu'une brève allusion à l'état solide, mais un travail de SLATER [51] suggère que la méthode des orbitales moléculaires pourrait être mise sous une forme qui permettrait une meilleure représentation des propriétés magnétiques et mécaniques des métaux et autres cristaux que la représentation qu'en donne la généralisation de la théorie de HEITLER-LONDON due à HEISENBERG, PAULING et coll. Ici encore, l'existence d'opinions différentes est un signe de vitalité. Enfin, on a accordé beaucoup d'attention à la théorie des forces intermoléculaires. Il ressort du travail de COULSON et DAVIES [52] que les forces de dispersion entre oscillateurs de grandes dimensions ne peuvent rendre compte des forces intermoléculaires à longue distance, postulées par quelques biophysiciens. Mais, comme VAN VLECK [53] l'a montré, l'élargissement des raies d'absorption en ondes ultracourtes fournit une source importante de renseignements sur les forces électriques entre petites molécules.

En conclusion, on peut dire que la méthode des orbitales moléculaires et la théorie des liaisons de valence se sont, jusqu'à présent, révélées égales devant la tâche de coordonner les caractères principaux de la structure moléculaire et de la liaison chimique. Mais il reste un grand travail à faire pour rendre compte, quantitativement, des différences subtiles entre molécules de types analogues, différences entre les énergies de formation, entre les distributions électroniques, entre les champs de forces moléculaires... Le fait que subsistent encore tant de problèmes importants ne doit pas décourager le chimiste en chimie théorique. C'est surtout un signe que la théorie ondulatoire de la valence est encore un sujet jeune, de croissance vigoureuse.

BIBLIOGRAPHIE

(1) *La liaison chimique*, C. N. R. S., Paris (1950).
(2) H. C. LONGUET-HIGGINS et G. W. WHELAND. — *Ann. Rev. Phys. Chem.* (1950), **1**, 133.
(3) C. A. COULSON. — *Ann. Rev. Phys. Chem.* (1952), **3**, 1.
(4) H. C. LONGUET-HIGGINS. — *Proc. Phys. Soc.* (1948), **60**, 270.
(5) R. S. MULLIKEN. — *Phys. Rev.* (1932), **40**, 55.
(6) C. A. COULSON. — *La liaison chimique*, p. 12.
(7) H. C. LONGUET-HIGGINS. — *La liaison chimique*, p. 89.
(8) J. E. LENNARD-JONES et J. A. POPLE. — *Discussion of the Faraday Society* (1951), **10**, 9, q.v. for further refer.
(9) N. V. SIDGWICK et H. M. POWELL. — *Proc. Roy. Soc.* (1940), **A 176**, 153.
(10) See B. L. CRAWFORD et D. E. MANN. — *Ann. Rev. Chem.* (1950), **1**, 162, for a table of parameters.
(11) K. HEDBERG, M. E. JONES et V. SCHOMAKER. — *J. Amer. Chem. Soc.* (1951), **73**, 3538.
(12) W. J. DULMAGE et W. N. LIPSCOMB. — *J. Amer. Chem. Soc.* (1951), **73**, p. 3539.
(13) A. I. SNOW et R. E. RUNDLE. — *Acta Cryst.* (1951) **4**, 348.
(14) C. A. COULSON. — *Proc. Roy. Soc.* (1951) **A 207**, 63.
(15) K. ARTMANN. — *Z. Naturf.* (1946), **1**, 426.
(16) H. K. ZIMMERMAN et P. VAN RYSSELBERGHE. — *J. Chem. Phys.* (1949), **17**, 598.
(17) J. W. LINNETT et A. J. POË. — *Trans. Far. Soc.* (1951), **47**, 1033.
(18) G. G. HALL et J. E. LENNARD-JONES. — *Proc. Roy. Soc.* (1951), **A 205**, 357.
(19) C. A. COULSON et G. R. LESTER. — *J. Chem. Soc.* (sous presse).
(20) J. E. LENNARD-JONES et G. G. HALL. — *Disc. Faraday Soc.* (1951), **10**, 18.
(21) M. J. S. DEWAR. — *Ann. Rep. Chem. Soc.* (1951), **48**, 118.
(22) R. F. RUNDLE et H. J. GORING. — *J. Amer. Chem. Soc.* (1950), **72**, 5337.
(23) G. H. DUFFEY. — *J. Chem. Phys.* (1952), **20**, 194.
(24) R. E. RUNDLE et E. J. HOLMAN. — *J. Amer. Chem. Soc.* (1949), **11**, 3264.
(25) C. A. COULSON et H. C. LONGUET-HIGGINS. — *Rev. Sci.* (1947), **15**, 929.
(26) C. A. COULSON. — *Proc. Roy. Soc.* (1951), **A 207**, 91.
(27) J. M. ROBERTSON. — *Proc. Roy. Soc.* (1951), **A 207**, 306.
(28) A. et B. PULLMAN. — *Bull. Soc. Chim.* (1951), **18**, 661-707.
(29) P. et R. DAUDEL. — *Bull. Soc. Chim.* (1951), **18**, 132.
(30) R. D. BROWN. — *Quaterly Rev. Chem. Soc.* (1952), **6**, 63.
(31) C. A. COULSON et H. C. LONGUET-HIGGINS. — *Proc. Roy. Soc.* (1947), **A 191**, 39.
(32) H. C. LONGUET-HIGGINS. — *Proc. Roy. Soc.* (1951), **A 207**, 121.
(33) H. C. LONGUET-HIGGINS. — *J. Chem. Phys.* (1950), **18**, 265, 275.
(34) M. J. S. DEWAR. — *J. Amer. Chem. Soc.* (1952), **74**, 3341-3357.
(35) L. PAULING. — *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell Univ. Press, Ithaca (1940).
(36) E. WARHURST. — *Proc. Roy. Soc.* (1951), **A 207**, 32.
(37) C. A. COULSON. — *Proc. Roy. Soc.* (1951), **A 207**, 63.
(38) W. MOFFITT. — *Proc. Roy. Soc.* (1951), **A 207**, 74.
(39) C. H. TOWNES et B. P. DAILEY. — *J. Chem. Phys.* (1949) **17**, 782.

(40) J. H. Goldstein et J. K. Bragg. — *Phys. Rev.* (1949), **75**, 1453.
(41) W. E. Moffitt. — *Proc. Roy. Soc.* (1950), **A 202**, 534.
(42) R. S. Mulliken. — *J. Amer. Chem. Soc.* (1950), **72**, 4493.
(43) A. Maccoll. — *Trans. Far. Soc.* (1950), **46**, 369.
(44) V. Schomaker et D. P. Stevenson. — *J. Amer. Chem. Soc.* (1941), **63**, 97.
(45) R. S. Mulliken. — *J. Chem. Phys.* (1951), **19**, 900, 912.
(46) R. S. Mulliken. — *J. Amer. Chem. Soc.* (1950), **72**, 600.
(47) R. S. Mulliken. — *J. Chem. Phys.* (1951), **19**, 514.
(48) W. E. Moffitt. — *Proc. Roy. Soc.* (1951), **A 210**, 245.
(49) J. F. Mulligan. — *J. Chem. Phys.* (1951), **19**, 347.
(50) C. C. J. Roothaan. — *Rev. Med. Phys.* (1951), **23**, 69.
(51) J. C. Slater. — *Phys. Rev.* (1951), **82**, 538.
(52) C. A. Coulson et P. L. Davies. — *Trans. Far. Soc.* (1952), **48**, 777.
(53) J. H. Van Vleck. — *Report of Long Island Conference* (U. S. Govt. Printing Office), p. 117 (1951).

DISCUSSION

M. Mulliken. — Je voudrais ajouter à l'admirable aperçu donné par le Professeur Longuet-Higgins (ainsi que cela a été convenu entre lui et moi avant le congrès) quelques commentaires concernant certains traits généraux des méthodes d'approximation de mécanique quantique dans le calcul des énergies moléculaires, ces commentaires étant basés sur les publications de différents auteurs parus récemment ou sous presse.

Comme on le sait, la plupart des méthodes de calcul qu'elles soient du type MO (orbitale moléculaire) ou AO (orbitale atomique) conduisent, si l'on renonce à des approximations, à différentes intégrales interélectroniques, intégrales difficilement calculables et qui sont du type général

$$I_{a_1 b_2 c_3 d_4} \equiv \int \chi^{(1)}_{a_1} \chi^{(1)}_{b_2} e^2/r_{12} \chi^{(2)}_{c_3} \chi_{d_4} dV_1 dV_2.$$

Dans cette expression les χ se rapportent aux AO, les lettres en indice se référant aux atomes et les chiffres en indice se référant à la forme des AO (par exemple 1 s, 2 $p\pi$, etc...). Les intégrales les plus simples de ce type sont les « intégrales de Coulomb » pour lesquelles $a = b$, $c = d$, $1 = 2$, $3 = 4$ (y compris les cas particuliers où l'on a également $a = b = c = d$, $1 = 2 = 3 = 4$). Les « intégrales d'échange » pour lesquelles $a = c$, $b = d$, $1 = 3$, $2 = 4$, ainsi que d'autres intégrales plus compliquées sont difficiles à résoudre.

Dans un récent séminaire à Oxford, le Docteur MacWeeny (Université de Durham, Kings College) a présenté une formulation différente de la méthode VB (liaison de valence), rendant possible l'évaluation de l'énergie sans négliger, comme on le fait habituellement d'une façon fort peu satisfaisante, les intégrales de recouvrement et les intégrales d'échanges multiples. Dans sa méthode désignée par $\overline{VB}$, les structures VB sont exprimées en termes des AO *orthogonalisées* ($\overline{AO}$ ou OAO d'après la désignation introduite par Lowdin) ; après ces transformations, une fonction d'onde $\overline{VB}$ (combinaison de structures VB) devient une combinaison linéaire de structures $\overline{VB}$ non polaires et polaires, les structures $\overline{VB}$ étant du point de vue formel identiques aux structures VB, *mais basées sur les AO*. En ajustant légèrement les coefficients, afin de rendre minimum l'énergie calculée, on peut améliorer la fonction d'onde ; ceci équivaut à mélanger les termes VB avec la fonction initiale. Comme conséquence de l'utilisation des $\overline{AO}$, les intégrales de recouvrement et d'échanges multiples disparaissent et les intégrales restantes sont du type Coulomb généralisé et d'échange, elles sont facilement réductibles et calculables. *De plus*, les intégrales d'échange ainsi obtenues ont une très faible valeur, ce qui peut éventuellement permettre de les négliger, *en général* sans que la précision du calcul en soit sérieusement diminuée ; les intégrales de Coulomb se réduisent au $\overline{\alpha}_s$ et $\overline{\beta}_s$ (comme dans la théorie MO, mais définie maintenant par rapport aux $\overline{AO}$) et à des intégrales de répulsion électronique. Un résultat intéressant de la théorie $\overline{VB}$ réside dans le fait que la liaison chimique ne provient pas de structures $\overline{VB}$ individuellement « liées », mais des *termes énergétiques croisés* entre structures différant entre elles par un déplacement de la charge (par exemple polaire et non polaire).

On a également proposé récemment différentes formes modifiées, simplifiées ou améliorées de méthodes AS-LCAO-MO (LCAO-MO antisymétrique). C'est ainsi que Lennard-Jones et ses collaborateurs ont insisté sur le fait que l'utilisation des MO localisées (du type initialement introduit par Hund) réduit les intégrales d'échange moléculaire d'une façon relativement importante (voir les remarques de M. Daudel).

Les méthodes d'approximation que Pariser et Parr ont publié récemment dans le *Journal of Chemical Physics* (printemps 1953) sont très intéressantes. Ils ont montré qu'il était possible par un procédé simple, d'estimer à un degré d'approximation élevé la totalité des intégrales de répulsion interélectroniques de la méthode AS-LCAO en utilisant uniquement les intégrales de Coulomb intra-atomiques et inter-atomiques. Il me semble que ce procédé est particulièrement intéressant pour simplifier la méthode de calcul SCF-AS-LCAO (AS-LCAO à champ self-consistent), proposée par Roothaan et autrement fort fastidieuse. D'ailleurs, le Docteur Pople de l'Université de Cambridge m'a parlé d'une publication qu'il a achevée et dans laquelle il utilise indépendamment de Pariser et Parr, une méthode analogue de simplification pour estimer les intégrales inter-électroniques compliquées, ce qui lui rend possible d'achever les calculs SCF-LCAO pour de nombreuses molécules d'hydrocarbures non saturées.

Les résultats de Pople concernant le naphtalène sont particulièrement intéressants ; ils montrent que la liaison centrale est d'un ordre de liaison plus élevé que celui trouvé par Coulson et d'autres par des calculs basés sur les méthodes habituelles LCAO (pas SCF, pas AS). Ce nouveau résultat lève de toute évidence le désaccord qui a existé auparavant entre les ordres de liaisons LCAO (autrement dit, les longueurs de liaison) prévus et les mesures aux rayons X de Robertson. Ce résultat, ainsi que les calculs récents sur le moment dipolaire du fulvène (Berthier, *Journal of Chemical Physics*, printemps 1953) à l'aide de la méthode SCF-LCAO, semblent être de bons exemples de la valeur de cette méthode. L'un des défauts de la méthode AS-LCAO, auquel le procédé SCF ne remédie pas, est la prévision de différences d'énergie beaucoup trop élevées entre les états excités singlet et triplet correspondant à l'excitation d'un seul électron (par exemple dans H_2, C_2H_4, ou C_6H_6)

M. Daudel. — 1) Il est bien connu que, chaque fois que la mécanique ondulatoire est utilisée avec rigueur pour calculer une grandeur moléculaire, le résultat du calcul est en parfait accord avec l'expérience. Les calculs sont malheureusement souvent beaucoup trop laborieux et de là naît la nécessité d'emploi de notions approximatives qu'il est pratiquement impossible de définir avec rigueur.

La notion de liaison en est une et on ne sait pas encore à l'heure actuelle distinguer avec rigueur entre deux atomes liés et deux atomes non liés d'une molécule.

L'importance des interactions entre atomes non-adjacents, soulignés par exemple par Fernandez ([1]), dans le cas du fulvène renforce la difficulté. Fernandez a, en effet, observé que si l'on introduit les interactions lointaines dans le calcul du

moment polaire du fulvène selon la méthode L.C.A.O., on obtient une valeur nettement plus faible que lorsqu'elles sont négligées, rétablissant ainsi l'accord avec la valeur expérimentale [2].

On s'est aperçu [3] que si l'on fait la statistique des distances séparant deux atomes de carbone quelconques d'une molécule carbonée, les distances se classent en deux groupes séparés (fig. 1) et l'on pourrait peut-être se servir d'un critère de cette nature pour définir avec précision ce que l'on doit entendre par

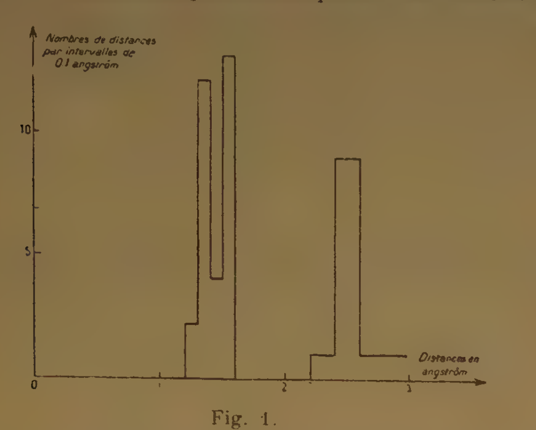


Fig. 1.

carbones liés ou non liés. De toute façon, puisque tous les atomes d'une molécule interéagissent entre eux, on ne peut décider que deux atomes donnés sont liés ou non liés que d'après une règle conventionnelle. On a, de plus, souligné l'importance de l'environnement sur les propriétés d'une liaison chimique, notamment en montrant que la distance qui sépare deux atomes donnés dans une molécule s'exprime *très simplement* en fonction de l'organisation géométrique des atomes voisins [3].

2) L'attribution d'une nature donnée à une certaine liaison est encore plus conventionnelle et le caractère d'indiscernabilité qui s'attache aux électrons ne simplifie pas le problème [4] : d'après ce caractère, en effet, tous les électrons jouent en moyenne le même rôle dans toutes les propriétés des atomes et des molécules et il n'est pas très correct, de ce point de vue, d'établir une distinction entre électrons K et L, électrons π et σ, électrons de liaison et de non-liaison, etc... On le fait cependant souvent et l'on essaie de corriger l'erreur ainsi commise à l'aide de la notion d'échange qui comme l'on sait est très dangereuse [5].

Cette façon d'opérer est liée à ce que *l'on cherche à établir une liaison directe entre les électrons et les fonctions monoélectroniques servant à construire les fonctions d'onde totales* : on raisonne alors sur des éléments largement arbitraires. On sait bien maintenant que l'on peut, sans changer une fonction d'onde totale, modifier largement les fonctions monoélectroniques qui servent à la construire.

La fonction totale :

$$\Psi\ (1,2) = \begin{vmatrix} af(1) + bf'(1) & af(2) + bf'(2) \\ a'f(1) + b'f'(1) & a'f(2) + b'f'(2) \end{vmatrix}$$

où f et f' sont deux fonctions orthonormées ne dépendant pas des a, a', b, b' si l'on impose à ces coefficients les conditions habituelles de normalisation et d'orthogonalité. Il apparaît bien clairement que *l'on a intérêt à raisonner directement sur le Ψ total* pour définir toutes les grandeurs de la chimie théorique. On éliminera ainsi une grande partie de l'arbitraire qui alourdit les discussions et obscurcit la compréhension des phénomènes.

Récemment, un certain nombre de tentatives de ce genre ont été réalisées. On a, par exemple, défini la notion d'indice de liaison et celle de charge à partir d'une fonction d'onde totale approchée dans le cadre de la méthode des interactions de configuration ( ). On a envisagé la généralisation des diagrammes moléculaires dans un cadre encore plus large [7].

On a également montré que l'on peut préciser la notion de localisation d'une orbitale à partir du Ψ total.

Lennard Jones et Pople [8] avaient noté que lorsqu'on exprime le Ψ total d'un système à partir des orbitales équivalentes, on obtient pour la contribution des intégrales d'échange dans l'énergie totale du système une valeur beaucoup plus faible que lorsque l'on écrit *le même* Ψ à partir des orbitales de symétrie. On a pu montrer [9] que les orbitales équivalentes correspondent dans certains cas au minimum de ce terme, alors que les orbitales de symétrie correspondent au maximum. On a donc proposé de dire qu'un Ψ total est exprimé selon les orbitales les plus localisées quand cette écriture correspond au minimum de l'énergie d'échange [10]. D'après cette définition, les orbitales équivalentes sont souvent les plus localisées, mais on peut encore définir le système d'orbitales les plus localisées même quand le manque de symétrie empêche de définir les orbitales équivalentes.

3) On peut encore faire à ce type de recherches une objection fondamentale car les définitions données jusqu'alors ne sont valables que pour des Ψ totaux « approximés » par un développement en fonctions monoélectroniques. C'est déjà mieux que de raisonner sur les fonctions monoélectroniques elles-mêmes. Mais il serait encore plus souhaitable de définir les grandeurs de la chimie théorique en telle sorte que la définition aie encore un sens dans le cas de l'emploi du Ψ total *rigoureux.*

Ce n'est pas le cas des définitions courantes actuelles qu supposent presque toujours une décomposition du Ψ en fonction monoélectronique, alors qu'un Ψ rigoureux n'est pas décomposable en une combinaison finie de telles fonctions.

Des tentatives ont également été réalisées pour définir les grandeurs de la chimie théorique à partir du Ψ total rigoureux. On a par exemple proposé [11] de définir la notion de couche d'un atome à partir de la densité électronique radiale $D(r)$ qui est définissable à partir du Ψ rigoureux selon :

$$D(r) = \sum_i \int \Psi\,(r_1 \ldots r_i \ldots r_n)\ \Psi\ (r_1 \ldots r_i \ldots r_n)\ \frac{d\tau}{d\tau_i}$$

On a considéré comme couche *les éléments d'espace* compris entre les valeurs de r qui rendent $D(r)$ minimum. On définit ainsi des régions qui, comme espéré, contiennent en moyenne des quantités quasi-entières d'électrons [12]. On peut étendre cette étude au cas des électrons de liaison. On peut, par exemple, calculer la différence Δ (M) entre la densité électronique effective dans une molécule et ce qu'elle serait si les densités des atomes qui la constituent se recouvraient sans altération [11].

On a cherché à définir [13] les mêmes couches et la notion de liaison à partir de la notion de configuration la plus probable mise en faveur par Artmann, Zimmerman et Van Rysselberghe, Linnett et Poe [14] (*). Finalement, trois méthodes s'offrent à nous pour étudier les caractéristiques électroniques des liaisons chimiques et améliorer *la notation* des molécules : l'étude de la configuration la plus probable, la recherche des maxima de Δ (M) et celle des maxima des orbitales localisées. Les deux premières sont *applicables* à des fonctions *rigoureuses*.

(*) Le Centre de Chimie Théorique a largement profité de discussions avec le groupe des chercheurs dirigés par M. Rumpf avant de mettre au point l'ensemble de ces remarques.

BIBLIOGRAPHIE

(1) *C. R.*, (1951). **223**, p. 56. Voir aussi Berthier. — *J. Chimie Physique* (1953), **50**, 344.

(2) Heureusement, pour d'autres molécules (telle la pyridine), l'effet est moins important (S. Odiot et M. Roux. — *J. Chimie Physique* (1953), **50**, 141).
(3) R. Daudel. — *Bull. Soc. Chim.* (1953), p. 533.
(3') Voir par exemple : Chalvet, Daudel, Laforgue et Vroelant. — *J. Phys. Chem.* (1952), **56**, 365 et la réf. 3.
(4) R. Daudel. — *C. R.* (1952), **235**, p. 886.
(5) Voir par exemple les *Comptes Rendus du dernier Congrès de Moscou.*
(6) R. Daudel, A. Laforgue et C. Vroelant. — *J. Chimie Physique* (1952), **49**, 545.
(7) A. Laforgue. — *C. R.* (1952), **235**, p. 1299.
(8) *Proc. Roy. Soc.* (1950), **202**, p. 166.
(9) H. Brion et R. Daudel. — Sous presse.
(10) R. Daudel. — *C. R.* (1953), **236**, p. 1036.
(11) R. Daudel. — (1952), **235**, p. 886.
(12) H. Brion et S. Odiot. — Sous presse.
(13) C. Vroelant. — *C. R.* (1953), **236**, 1666 et 1887.
(14) Voir références dans R. Daudel et C. Vroelant. — *C. R.* (1953), **236**, 78.

M. Laforgue. — On peut concevoir une chimie théorique parfaitement cohérente, n'introduisant à aucun moment l'idée de liaison : ses seules données seraient les systèmes de corpuscules, ses seuls résultats les grandeurs mesurables. La liaison n'intervient donc que pour relier la chimie quantique aux anciennes doctrines :

I) à l'étape des données, c'est une estimation supprimant un certain nombre d'inconnues du système mécanique étudié ;

II) à l'étape des résultats, c'est un effort pour répartir les grandeurs caractérisant la molécule entière selon la voie des systématiques physicochimiques :

$$G = \sum_1 G_1 + ?$$

III) enfin, rôle inattendu, le concept de liaison intervient dans une étape intermédiaire comme une articulation des raisonnements au cours de la solution du problème, pourtant mathématique.

Ces modes de pensée sont très usuels et très variés ; en voici un exemple [1, 2]. L'estimation du type I conduit à des résultats mis sous la forme II : on améliore l'estimation à partir de ces résultats et on développe ainsi une chaîne de calculs itératifs.

Les méthodes III sont séduisantes et utiles, mais leur validité demeure chaque fois à prouver.

* * *

Pour les comprendre, il est essentiel de préciser II. En se laissant guider par la forme usuelle des fonctions d'onde et par une chaîne de généralisations [3, 4, 5, 6, 7], on est conduit à :

$$G = \int \Phi \, G(\Phi) \, d\tau = \sum_{ab} h_{ab} \, G_{ab}$$

a et b désignent deux atomes distincts ou confondus ; les h sont des indices indépendants de G (pour un ensemble de telles grandeurs) ; les G_{ab} sont les grandeurs caractérisant les paires :

$$G_{ab} = \int \varphi_a \, g(\varphi_a) \, d\tau$$

φ_a étant la fonction d'onde de l'atome à l'intérieur de la molécule.

Mais cette dernière notion est conventionnelle. Prendre, par exemple, la fonction de l'atome libre est une décision discernant arbitrairement ce qui appartient à un noyau ou à un autre. Ainsi, l'arbitraire sur la notion de liaison se rattache étroitement à l'arbitraire sur la notion d'atome dans la molécule.

De plus, nous voyons que cette systématique ne suggère qu'une différence de degré entre les atomes proches et les atomes lointains.

On peut montrer [8] que presque tous les indices de liaison (et indices de charge) proposés rentrent dans ce cadre. On sait que les diverses méthodes se rattachant aux idées d'orbitales moléculaires, d'états de spin, de mésomérie conduisent à des formes approchées d'une même fonction d'onde. La matrice des h_{ab} correspondante doit être multipliée par celle des intégrales de recouvrement pour que la somme des indices de charge soit bien égale au nombre des électrons.

Les indices ainsi obtenus redonnent par des simplifications convenables tous les indices proposés.

* * *

Exemple numérique : au sens général, voici les indices de liaison dans les deux cas les plus simples qu'on puisse imaginer :

```
H — H             0,683
0,957         H — H — H
               \       /
                — 0,020
```

Pourtant, je viens de soulever une nouvelle difficulté qui est la considération de la structure d'un complexe intermédiaire.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Laforgue. — *J. Chimie phys.* (1949), **46**, 568.
(2) Chalvet et al. — *J. Phys. Chemistry* (1952), **56**, 365.
(3) Laforgue. — *Cah. phys.* (1953), **42**, 1.
(4) Daudel et Laforgue. — *C. R. Ac. Sc.* (1951), **233**, 623.
(5) Laforgue et Vroelant. — *C. R. Ac. Sc.* (1952), **234**, 2198.
(6) Daudel, Laforgue et Vroelant. — *J. Chimie phys.* (1952), **49**, 535.
(7) Laforgue. — *C. R. Ac. Sc.* (1952), **235**, 1292.
(8) Laforgue. — *C. R. Ac. Sc.* (1953), **236**, 923.

M. Vroelant. — Dans le but de préciser et d'expliquer la structure chimique, nous voudrions d'abord dire un mot de l'interprétation du spin dans le cadre de l'approximation de Schroedinger.

Comme cette approximation néglige les effets du spin, qui n'apparaissent normalement, ni dans les fonctions d'onde, ni dans les opérateurs, on peut s'étonner du rôle que joue le spin total d'un système électronique. En fait, on peut considérer que les systèmes électroniques obéissent à l'équation de Schrœdinger. On peut répartir alors les différentes solutions en classes correspondant aux diverses représentations irréductibles du groupe des permutations en raison de la symétrie de l'opérateur hamiltonien et qui se conservent au cours du temps. Mais parmi ces classes, certaines sont interdites par le principe de Pauli et les autres correspondent aux diverses valeurs du spin total. La formulation habituelle avec les fonctions α et β est une manière automatique de former les différentes symétries possibles lorsque l'on tient compte du principe de Pauli. Cette nouvelle formulation permet de simplifier la formation des fonctions d'onde et d'alléger le formalisme. Elle permet également de voir le rôle exact des diverses méthodes d'approximation.

A notre avis, le problème de la structure des molécules est régi par ce qu'on peut appeler la structure électronique, c'est-à-dire l'étude des domaines où la densité électronique est notable

dans l'espace de configuration à 3 n dimensions, pour tenir compte des corrélations entre électrons qui déterminent l'architecture de l'édifice électronique.

En plus d'une étude quantitative aussi exacte que possible, qui nécessite le calcul de la fonction d'onde avec la meilleure approximation possible, il y a intérêt (ne serait-ce que pour mener à bien ce calcul) à obtenir des renseignements sur les lois générales de cette structure électronique.

Dans ce but, on peut étudier la configuration électronique la plus probable (après Artmann, Linnett et Poe, et d'autres) qui donne une idée de la localisation des électrons les uns par rapport aux autres. Nous avons fait cette étude dans le cadre défini précédemment (ce qui revient dans le formalisme habituel à ne pas intégrer sur les variables de spin, mais à distinguer entre électrons de spin + 1/2 et — 1/2). On obtient les règles suivantes :

a) les électrons de spin + 1/2 et de spin — 1/2 s'arrangent à peu près indépendamment les uns des autres. Le résultat en est que dans les molécules à nombre pair d'électrons dans l'état fondamental singlet, les électrons de spin + 1/2 et de spin — 1/2 vont souvent occuper les mêmes positions dans la configuration électronique la plus probable (sauf les cas de « dégénérescence ») et se trouveront ainsi former des paires ;

b) dans le champ d'un noyau, les électrons de même spin prennent de préférence certaines dispositions géométriques favorisées (opposés aux sommets d'un triangle équilatéral ou d'un tétraèdre). Dans les molécules, la configuration électronique la plus probable est celle qui permet de respecter au maximum ces dispositions favorisées dans le champ des divers noyaux. Ceci permet de retrouver la structure géométrique des atomes dans la molécule, par des schémas identiques à ceux de la théorie de Lewis dans un grand nombre de cas et leur donne un sens précis, mais aussi en généralisant cette théorie, permettant par exemple d'expliquer de la même façon liaisons habituelles, éthylène, acétylène, B_2H_6, $C_2H_4(CH_3)^+$, ..., comme il en a été donné des exemples ce matin ;

c) enfin, le nombre des électrons de la configuration électronique la plus probable situés entre deux noyaux définit le caractère qualitatif de la liaison (simple, double, triple...) et les caractères quantitatifs de cette liaison sont liés à la position exacte des électrons dans la configuration la plus probable, mais également à l'allure de la fonction d'onde au voisinage (que l'on peut définir par les dérivées secondes, troisièmes, etc..., par exemple).

Il nous semble que le cadre ainsi donné à une théorie de la liaison chimique est plus satisfaisant que celui obtenu à partir de fonctions approchées, construites à partir de fonctions monoélectroniques, et qui n'échappent pas à des critiques pour cette raison même.

M. Sandorfy. — Nous voudrions dire un mot concernant les états excités.

Une des fautes inhérentes aux formules chimiques classiques est le fait qu'elles se réfèrent uniquement à l'état fondamental des molécules (en tous cas, pour les molécules conjuguées). Pour les états excités, l'utilité et la supériorité des diagrammes moléculaires s'affirment.

A la base de tels diagrammes, nous pouvons prédire qu'un grand nombre de réactions chimiques nouvelles pourraient être exécutées si l'on trouvait le moyen de faire réagir les molécules à leurs états excités.

Comme exemples, nous pouvons citer le changement de l'effet oxydateur des substituants du noyau benzénique quand on excite ces molécules, le changement de basicité lié à la charge de l'azote pour les corps du type aniline, la diminution de l'indice de liaison centrale pour les corps comme le stilbène qui est en rapport avec la possibilité d'une isomérisation trans — cis, etc.

L'influence de l'excitation électronique sur les propriétés chimiques des corps conjugués paraît être un phénomène très général.

M. Pullman. — La N. B. M. O. de M. Longuet-Higgins a une portée limitée. Elle s'applique bien aux énergies de localisation de carbones dans les composés benzéniques (on obtient dans ce cas un parallélisme complet entre les valeurs obtenues par le procédé Longuet-Higgins-Dewar et les valeurs rigoureuses de Wheland), mais non aux composés aromatiques non benzénoïdes, comme le fulvène ou l'azulène. Elle s'applique beaucoup moins bien aux énergies de *para* et d'*ortho*-polarisation, surtout lorsque l'on a affaire aux dérivés substitués des hydrocarbures (même polybenzéniques).

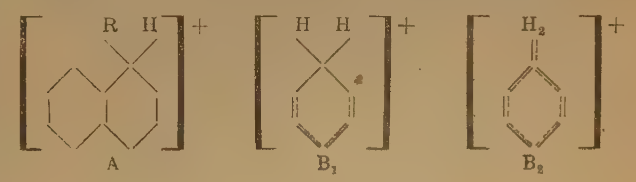
M. Bauer. — Je voudrais seulement signaler deux travaux faits en France récemment :

1) M. Daniel Kastler a fait des calculs sur la molécule HF en se servant pour F des orbitales de Coulson-Ducanson et des orbitales de Slater orthogonalisées. L'énergie de liaison obtenue n'est inférieure que de 24 % à l'énergie mesurée, ce qui est assez satisfaisant. Le moment électrique calculé est d'un bon ordre de grandeur, un peu trop élevé.

2) Au Laboratoire Central des Industries Chimiques, sous la direction de M. Mering, Miss Franklin a étudié aux rayons X la structure de l'acide graphitique. Elle a trouvé des plans d'atomes C à structure hexagonale, comme dans le graphite. Ces plans, assez écartés les uns des autres, sont séparés par des plans où se trouvent des atomes O et H sans structure définie, à distance assez grande des atomes C.

Il est peut-être possible qu'il s'agisse là de liaisons à trois centres dues aux orbitales π des atomes de carbone.

M. Muller. — En liaison avec ce que le Professeur Longuet-Higgins a dit des résultats intéressants obtenus par des calculs d'orbitales moléculaires pour des structures intermédiaires [1] comme A (voir ci-dessous), je voudrais faire état de quelques calculs relatifs à l'ion $C_6H_7^+$ (B) qui peut être considéré comme le prototype le plus simple de telles substances intermédiaires. Un résumé de ces calculs, commencés par Mulliken et Pickett et récemment continué par moi-même, paraîtra bientôt sous forme de lettre à l'éditeur au *Journal of Chemical Physics*, ainsi que sous une forme plus détaillée dans une publication en cours de rédaction. Le résultat le plus intéressant de ce travail consiste dans le calcul de l'énergie d'hyperconjugaison « verticale », intervenant dans le passage de la structure partiellement localisée B_1 à la structure délocalisée B_2, énergie dont l'ordre de grandeur est de 1 eV bien que les paramètres semi-empiriques utilisés dans ces calculs aient été les mêmes que ceux qui conduisent aux valeurs généralement plus petites des énergies pour des systèmes ordinaires neutres. En d'autres termes, ces structures intermédiaires sont fortement stabilisées par l'hyperconjugaison qui restitue plus ou moins (et même au-delà) l'énergie de résonance de l'anneau, énergie qui, dans les calculs précédents, semblaient être partiellement perdue.



Des calculs approchés indiquent que les effets de stabilisation du même ordre de grandeur *observés* dans les radicaux ioniques d'éthyle, d'isopropyle, de tertiobutyle peuvent s'interpréter

de la même façon ([2]). Il peut être vrai en général que les énergies d'hyperconjugaison des ions positifs à nombre impair de centre π ou de centre quasi-π, sont plus grandes d'un ordre de grandeur, que les énergies calculées avec les mêmes paramètres pour des systèmes à nombre pair de tels centres.

BIBLIOGRAPHIE

(1) G. W. Wheland. — *J. Am. Chem. Soc.* (1942), **64**, 900 ; M. J. S. Dewar. — *J. Chem. Soc.* (1949), **463**, ; V. Gold. — *Ibid.* (1952), **2184**.

(2) Franklin et Lumpkin. — *J. Chem. Phys.* (1952), **20**, 745 ; Halpern. — *Ibid.* (1952), **20**, 744.

M. Bergmann.— Je voudrais discuter un groupe de substances, toutes dérivées du tétraphényléthylène, dans lesquelles des ponts entre substituants en position ortho forcent les anneaux benzéniques à être plans. Prenons comme deux exemples simples de tels composés le dibiphénylène-éthylène (I) et le dixanthylène (II). Le modèle nous montre immédiatement que dans de telles substances, il y a une interférence stérique considérable entre les quatre atomes d'hydrogène placés en ortho.

I II III

IV V VI

VII

Le premier de ces composés, connu des chimistes depuis plus de quarante ans ([1]), mais malheureusement négligé par les physiciens, est rouge sombre. Il appartient à la série des fulvènes, comme par exemple le benzhydrilidène-fluorène (III), qui, nous le savons ([2]), sont caractérisés par une double liaison semicyclique polaire et possèdent, en effet, les propriétés typiques des substances polaires ([3]). (I), puisque symétrique, ne peut être polaire ; néanmoins, il agit sur un réactif caractéristique des doubles liaisons polaires, tel que l'hydrure de lithium aluminium ([4]). De plus, son spectre ne s'insère pas dans la série des spectres des homologues vinyléniques : (I) (bande de plus grande longueur d'onde : 3.020 A) ; dibiphénylène-butadiène (2.690 A), dibiphénylène hexatriène (2.880 A). On serait alors tenté d'admettre que, sous l'effet des empêchements stériques, le composé est transformé en un biradical dans lequel la liaison centrale permettrait aux deux moitiés de la molécule d'effectuer des rotations libres. Pullman ([5]) a calculé qu'une telle hypothèse est incompatible avec l'aspect du spectre et qu'il faut admettre l'existence d'une distorsion de la molécule sans rupture de la double liaison.

Cela évidemment ne permet pas de comprendre le caractère polaire de la double liaison centrale. Nous avons trouvé ([6]) que (I) possède une réfraction moléculaire tout à fait anormale. En effet, tandis que la somme des réfractions des liaisons donne une valeur de 112 cc, l'expérience (raie D) fournit 139,5 ± 2 cc. On pourrait objecter que la valeur expérimentale se trouve entachée d'erreurs à cause de l'existence d'une dispersion anormale. Une telle objection, par contre, ne peut s'appliquer au cas du dixanthylène (II) pratiquement incolore et pour lequel on observe également une différence entre la valeur expérimentale (142,5 cc) et la valeur calculée (110 cc) de la réfraction moléculaire ; de plus, Jaffe ([7]) a conçu un dispositif permettant de mesurer l'indice de réfraction de (I) dans l'infrarouge vers environ 1 μ, c'est-à-dire très loin de toute bande d'absorption ; or, dans cette région également, la valeur observée est de 136,5 ± 4,5 cc. Il faut donc conclure que ce type de double liaison, bien que non polaire, est caractérisé par une polarisabilité extrêmement élevée. Ceci est le premier point sur lequel je voudrais attirer l'attention ; j'ajouterais encore qu'il existe deux autres types d'hydrocarbures colorés pour lesquels un phénomène analogue a été observé ([8]).

L'analogie entre (I) et (II) crée un lien avec un autre phénomène qui existe dans les dixanthylènes (II) et dans plusieurs substances similaires, telles que le bianthrone (IV) ou xanthylidène-anthrone (V). Ces substances possèdent un thermochromisme prononcé (allant de l'incolore au bleu ou vert respectivement). Quelle est donc la nature des formes colorées qui possèdent un spectre différent de celui du composé incolore ? ([9, 10, 11]). On pourrait admettre qu'aux températures élevées, la double liaison centrale est suffisamment étirée pour permettre à la molécule de devenir plane et que la forme plane est colorée. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons fait la synthèse des bianthrones substitués en position ortho de façon symétrique, par des groupes méthyliques, méthoxyliques et par du brome ; si l'hypothèse ci-dessus est correcte, ces molécules ne devraient pas devenir planes, même à des températures élevées et par conséquent ne devraient pas présenter d'effet thermochrome. Ceci est en effet le cas ([12]). De plus, le composé bifluoré correspondant est thermochrome, bien qu'à un degré moindre, comme on pourrait s'y attendre, vu la petitesse de l'atome de fluor ([13]).

Une telle théorie semble très satisfaisante, mais elle n'est pas correcte ; ceci a été établi par l'existence d'un phénomène nouveau, découvert dans mon laboratoire par Hirshberg ([14]). Les substances II, IV et V sont transformées en la forme colorée lorsqu'on les irradie par de la lumière ultraviolette (450 mμ ou en dessous) à — 150° (en solution dans l'isopentane), mais le même effet s'observe pour les produits bisubstitués en ortho, à empêchement stérique considérable, et qui ne sont pas thermochromes. La réaction photochimique est réversible et du premier ordre. Il était donc possible de déterminer l'énergie d'activation

$E^{\neq}$, le logarithme du facteur de fréquence L, et la différence d'énergie ΔH entre les formes colorées et non colorées ([15]). Les valeurs moyennes sont de $E^{\neq} = 14{,}8$ kcal./mole, (entre 11,5 et 20) ; L = 12,7, (entre 10,5 et 18) ; et $\Delta H = 4{,}1$ kcal./mole (entre 1,7 et 5,6) pour douze substances.

Ces résultats indiquent que la transformation photochimique consiste en la formation d'un état excité de la forme incolore, d'un état excité de la forme colorée et en la transition vers l'état fondamental de cette dernière forme qui se trouve gelée à basse température ; de plus, on en déduit que la transformation en forme colorée implique le passage par-dessus une barrière de potentiel d'environ 15 kcal./mole. Ces chiffres indiquent, sans aucun doute, l'existence de changements dans la configuration atomique.

Quelle est la nature de la forme colorée ? GRUBB et KISTIAKOWSKY ([10]) supposent l'existence d'un état triplet biradical' mais je crois que des variations de multiplicité électronique ne pourraient conduire à des facteurs de fréquence aussi élevés que ceux qui ont été observés. Une indication pourrait être recherchée dans le fait que le dithioxanthylène et le diméthylebiacridène (VI, VII) ne sont ni thermochromes ni photochromes Cependant, il me semble qu'il faut tenir compte de deux phénomènes importants lorsqu'on veut attribuer une structure aux composés colorés. Tout d'abord, ce sont les variétés colorées— et elles seules — qui possèdent une luminescence intense ([16]), ensuite, pour la seule substance asymétrique étudiée de ces séries, à savoir pour le xanthylidène-anthrone, on a observé que le moment dipolaire de la forme colorée (polarisation molaire d'au moins 890 cc) est supérieur à celui du composé incolore (380 cc) ([15]). La formule de la forme colorée doit être telle qu'elle permette une conjugaison plus grande, c'est-à-dire une tendance plus grande vers la formation d'un « zwitterion ». Cela ne semble être possible que si la molécule de cette variété est plane.

Je voudrais rappeler un dernier fait ; les substances dont nous parlons sont connues pour leur déshydrogénation irréversible lorsqu'on les irradie à température ordinaire ou élevée : cette réaction a lieu dans les solvants organiques et en solution dans l'acide sulfurique concentré ; dans ce dernier cas, on sait ([17]) que ces substances existent sous forme de sels, tel que X. Des expériences effectuées par BROCKMANN ([18]) et dans mon laboratoire, ont montré que la réaction est d'abord une réaction de disproportionnement dans laquelle IV (ou IX) donne une

IV → VIII → IX

molécule de VIII et une molécule de bianthranol (XI). Ces réactions du bianthrone rappellent les réactions analogues de disproportionnement de sradicaux triphénylméthyle et des cations triphénylméthyle ; on est, par conséquent, conduit à admettre que le bianthrone réagit soit comme un biradical, soit comme un cation et que dans les deux cas, il y a transformation de la double liaison centrale en une liaison simple. Ainsi, que je l'ai dit tout à l'heure, il faut admettre en outre pour les phénomènes thermochrome et photochrome un changement dans la configuration atomique.

X

D'autres expériences sont en cours ; la mesure par exemple de l'absorption par résonance magnétique permettra peut-être la détection de radicaux libres. Néanmoins, j'espère que les données expérimentales citées ici sont suffisamment intéressantes pour justifier la présente intervention.

XI

BIBLIOGRAPHIE

(1) WAGNER et SCHMIDT. — *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* (1910), **43**, 1796.
(2) PULLMAN et PULLMAN. — *Les théories électroniques de la chimie organique* (Masson et Cie, Paris, 1952).
(3) BERGMANN et FISCHER. — *Bull. Soc. chim. France* (1950), **17**, 1084.
(4) LAVIE et BERGMANN. — *Ibid.* (1952), **18**, 250.
(5) PULLMAN *et al.* — *Bull. Soc. chim. France* (1950), **17**, 1097
(6) BERGMAN, FISCHER et JAFFE. — *J. Amer. Chem. Soc* (1953), **75**, sous presse.
(7) JAFFE. — *J. Opt. Soc. America* (1951), **41**, 166.
(8) E. BERGMANN. — *J. Amer. Chem. Soc.* (1953), **75**, sous presse.
(9) E. BERGMANN et CORTE. — *Ber.* (1933), **66**, 39 ; E. BERGMANN. — *Isomerism and Isomerisation of Organic Compounds* (New-York, 1948).
(10) GRUBB et KISTIAKOWSKY. — *J. Amer. Chem. Soc.* (1950), **72**, 419.
(11) THEILACKER, KORTUEM et FRIEDHEIM. — *Ber. dtsch. Chem. Ges.* (1950), **83**, 508.

(12) E. BERGMANN et LŒWENTHAL. — *Bull. Soc. chim. France* (1952), **19**, 66.
(13) E. BERGMANN et LŒWENTHAL. — *J. Chem. Soc.* (1953), sous presse.
(14) HIRSHBERG. — *Compt. Rend.* (1950), **231**, 903.
(15) HIRSHBERG et FISCHER. — *J. Chem. Soc.* (1953), 629.
(16) Cf. HIRSHBERG. — *Bull. Soc. chim. France* (1951), **18**, 88.
(17) HEBET, GOVEN et VERNON. — *J. Amer. Chem. Soc.* (1952), **75**, 5779.
(18) BROCKMANN et collaborateurs. — *Ber. dtsch. Chem. Ges.* (1952), **85**, 1168 et communications précédentes.
(19) E. BERGMANN et LŒWENTHAL. — *Bull. Israeli Research Council* (1953), sous presse.

M. Linnett. — ZIMMERMAN et VAN RYSSELBERGHE ont expliqué la répartition triangulaire et tétraédrique des liaisons associées à des groupes sp^2 et sp^3 de trois ou quatre électrons à spin parallèle, en faisant intervenir les configurations les plus probables de ces électrons les uns par rapport aux autres dans de tels groupes. C. E. MELLISH et moi-même ont étendu ces considérations aux groupements électroniques qu'on trouve dans l'ion plan $N_2(CN)_4^{=}$ dans l'ion octaédrique $Fe(CN)_6^{\equiv}$ et dans l'ion dodécaédrique $Mo(CN)_8$. Le même procédé permet de prévoir les angles de valence de ces ions. Nous avons également voulu savoir si des considérations analogues à celles appliquées par moi-même et POE aux angles de valence dans les composés d'azote trivalents, pouvaient expliquer le fait que l'angle dans PH est inférieur à celui dans NH. Toute tentative d'expliquer la différence en considérant séparément les configurations électroniques des atomes d'azote et de phosphore fut vouée à l'échec. Nous nous sommes rappelé alors le rôle joué par l'atome de fluor, fortement électro-négatif, dans la diminution des angles de valence par rapport aux composés d'hydrogène correspondants (par exemple, l'angle de NF_3 est moindre que celui de NH_3). Par analogie, nous avons alors conclu que l'angle de liaison interne est plus faible dans PH_3 que dans NH_3, parce que l'électronégativité de l'atome d'hydrogène par rapport à l'atome de phosphore est différente de son électronégativité par rapport à l'atome d'azote, et non pas à cause de certaines propriétés de distribution électronique de l'atome d'azote et de phosphore pris séparément. L'effet du fluor dans la réduction de l'angle de valence est bien apparent dans le ClF_3 qui a une structure en T dans laquelle les angles de valence sont légèrement inférieurs à 90°. Il serait intéressant de connaître l'arrangement précis des atomes de fluor dans BrF_5 afin de voir s'il y a un effet similaire à celui observé dans ClF_3 : c'est-à-dire si tous les atomes de fluor sont du même côté de l'atome de brome ainsi que cela se passe dans ClF_3 où les trois atomes de fluor se trouvent du même côté de l'atome de chlore.

M. Orgel. — Drs CRAIG, MACCOL, NYKALIN, SUTTON et moi-même ont calculé les intégrales $s = \int \varphi_A \varphi_B \, d\tau$ pour des liaisons impliquant des orbitales *d*. Voici quelques-unes de nos conclusions.

Les liaisons σ impliquant des orbitales *d*, comme par exemple les liaisons carrées dsp^2 et les liaisons octaédriques sp^3d^2, sont un peu plus fortes que les liaisons tétraédriques sp^3, mais beaucoup moins que ne le suggère la théorie de PAULING. Lorsque les longueurs de liaison sont trop différentes, les orbitales *d* ne recouvrent pas les autres orbitales d'une manière appréciable.

Les liaisons π impliquant des orbitales *d* se forment même lorsque l'orbitale *d* est bien plus grande que l'orbitale *p* avec laquelle elle se combine. La formation de cyanures par des éléments tels que Pt peut être comprise ainsi.

La possibilité d'une « coordination » simultanée d'électrons σ et π par suite d'un déplacement de charge dans des directions opposées pour les deux liaisons, explique la stabilité de plusieurs composés métalliques par exemple de $[Pt(CN)_4]^{--}$. Parmi les composés métalloïdes, les liaisons $p_\pi - d_\pi$ sont également importantes par exemple dans $N(SiH_3)_3$ où ce phénomène explique le caractère plan et la non-basicité de ce composé (contrairement à $N(CH_3)_3$ où une telle liaison n'est pas possible). Il semble enfin que d'autres types de liaisons par exemple la liaison δ (voir la fig. 1) ne sont pas importants.



M. Belov. — Du point de vue de la minéralogie et de la cristallographie des rayons X, je voudrais attirer l'attention sur les anions « mous » tels que S^2, As^{3-}, etc., caractérisés par leur forte polarisabilité. A l'état pur de tels ions placés dans un champ, montrent une séparation des centres de gravité des charges + ou —. Dans un réseau cristallin, l'effet de polarisation (diminution de la distance A-X) consiste en ce que les électrons de ces ions « mous » passent une *certaine* partie de leur temps dans le domaine du cation en lui donnant ainsi la possibilité de compléter sa couche électronique à 18 ou même à 32, selon que l'un ou l'autre sera (selon LOWRY) la structure symétrique la plus proche.

C'est ainsi, par exemple, que s'organisent les anions de FeS_2 où chaque anion :S:S: a la possibilité de donner six paires de ses électrons aux ions Fe^{2+} (avec 3 *d*) en complétant leur couche jusqu'à 18 (3 d^{10}, 4 s^2, 4 p^6). De même pour CoAsS, où un résultat analogue est atteint à l'aide de l'anion :As:S:$^{3-}$, pour $CuAs_2$ à l'aide de :As:As:$^{4-}$, pour $PtAs_2$ à l'aide de :As:As: et enfin :As:As: pour $K_4Fe(CN)^6$.

Dans NiS, chaque ion Ni^{++} possède 3 d^8 électrons et nécessite donc cinq paires d'électrons supplémentaires, ce qui détermine la coordination 5 (!).

Dans les composés des cations Cu^{1+}, Zn^{2+}, Ga^{3+}, Ge^{4+}, As^{5+}, chaque cation possède 3 d^{10} électrons et nécessite pour arriver à 18, quatre paires d'électrons. Tous ces cations sont caractérisés par une coordination 4, quoique le rayon de Zn soit plus grand que le rayon de Fe. Pour le reste, le comportement de Zn^{++} est analogue à celui de Be^{++} (BeO-ZnO, Be_2SiO_4, Zn_2SiO_4, bertrandite, calamine).

Cu^{++} possédant une couche 3 d^9 a besoin de neuf électrons, ce qui peut être réalisé avec un maximum de symétrie par une coordination 3 (Cu_2S, 3 CuS = $Cu_2S.CuS_2$ (covelline), $Cu_6Si_6O_{18}$ 6 H_2O (diopase).

Les mêmes considérations expliquent le « type CsCl » dans CsCl, mais non dans KCl, RbCl (par rapport au rayon). Pour Cs, il s'agit d'atteindre une couche de 32 électrons (4 f^{14} 5 d^{10} 6 S^2 6 p) et comme 32 est divisible par 8 mais non par 6, il apparaît naturellement une coordination 8 ; il en est de même pour CeO_2 et ThO_2 qui ont la structure CaF_2. Le fait que dans ce cas-là le rôle décisif doit être attribué à l'effet de polarisation et non aux forces ioniques, est illustré par l'absence dans la thorianite d'une cohésion telle qu'on la trouve dans le composé ionique CaF_2. D'une manière analogue, CsCl passe à des températures supérieures à 400° du « type CsCl » au « type NaCl » en présentant un effet thermique négatif.

M. Longuet-Higgins (à M. Daudel). — M. Daudel a attiré l'attention sur l'importance d'opérer avec des grandeurs théoriques invariantes par rapport à une transformation orthogonale de l'orbitale moléculaire occupée, puisqu'une telle transformation n'influe pas sur la fonction d'onde totale. Il est intéressant de remarquer que les énergies totales, les densités électroniques et les ordres de liaison (en employant la définition de Coulson) possèdent dans la simple théorie MO cette propriété d'invariance bien que le caractère antisymétrique de la fonction d'onde ne figure pas explicitement dans cette théorie (Coulson L. H., *Phil. Mag.* 1949).

M. Longuet-Higgins (à M. Pullman). — Je suis, en général parfaitement d'accord avec ce que M. Pullman a dit quant à la valeur restreinte de l'approximation des orbitales moléculaires non liantes. Cependant, les points suivants doivent être pris en considération :

a) la méthode ne peut être appliquée qu'à des systèmes alternants, tandis que la méthode directe des orbitales moléculaires, elle-même, n'est pas rigoureusement sûre pour des systèmes non alternants, ceci à cause de l'absence de « self-consistence » dans le sens de Hartree ;

b) ainsi que M. Pullman l'a montré, l'accord est bon entre les prévisions de la méthode de Wheland et l'approximation NBMO pour les réactions de substitution aromatique ; l'approximation NBMO me paraît plus simple ; elle est bien plus rapide que la méthode de Wheland ;

c) la méthode NBMO, bien qu'approximative, établit une relation directe avec le mécanisme électronique de la substitution aromatique et peut être utilisée pour formuler les lois générales de substitution, ce qui n'est pas possible à partir de la méthode de Wheland ;

d) bien que l'extension de Dewar de la méthode NBMO au cas des réactions d'addition, fournisse des résultats qui ne sont pas toujours en accord avec les prévisions de la méthode directe, cette extension a été jusqu'ici utilisée avec succès lorsqu'il s'agit de prévoir les positions les plus réactives de substitution ou d'addition dans une molécule *donnée.*

En résumé, on peut dire que, bien que la méthode NBMO soit d'une application limitée et pas très sûre à beaucoup d'égards, elle est probablement un compromis intéressant entre la précision et la commodité au moins en ce qui concerne les systèmes benzénoïdes.

M. Longuet-Higgins (à M. Bauer). — L'hypothèse de M. le Professeur Bauer quant à la structure de l'acide graphitique $(C_2OH)_n$ semble être la seule compatible avec la structure par couche de cette substance. Il ne paraît évidemment pas facile de situer exactement les atomes d'hydrogène dans cette structure, mais étant donné le caractère apparemment fluide de la couche d'hydrogène, il semble probable qu'il y ait formation de liaisons hydrogènes entre les oxygènes qui, de leur côté, sont probablement liés au plan des carbones par des liaisons coordinatives impliquant des liaisons à plusieurs centres du type « complexe π ».

M. Longuet Higgins (à M. Bergmann). — Je voudrais ajouter deux commentaires aux résultats intéressants cités par le Professeur Bergmann :

a) pour des raisons théoriques, il semble probable que dans le composé « bifluorényle », les structures polaires contribuent d'une façon anormalement importante à la liaison centrale C = C. D'une part, l'énumération des structures résonnantes fournit un nombre relativement considérable de structures polaires dans lesquelles un électron passe de la partie supérieure à la partie inférieure de la molécule et vice-versa ; d'autre part, les systèmes composants seront stabilisés parce qu'ils possèdent le nombre d'électrons π approprié aux systèmes aromatiques stables (phénantrène : 14, diphényle: 12) ;

[formules : − et +]

b) les étranges propriétés du composé thermochromique suggèrent que c'est un état triplet de basse énergie qui est responsable de la coloration apparaissant à haute température. L'absence de cette propriété dans le dérivé dibromé peut être due au fait qu'un halogène lourd facilite l'inter-conversion triplet-singlet (voir par exemple le travail récent de Kasha) ; cependant, je ne voudrais pas insister sur cette hypothèse avant de posséder d'autres preuves.

M. Longuet-Higgins (à MM. Linnett, Orgel et Belov). — En résumant cette discussion, je voudrais insister particulièrement sur les trois interventions qui m'ont paru d'un intérêt particulier.

Il y a tout d'abord le résultat intéressant rapporté par Dr. Linnett qui a établi que la structure dodécaédrique de l'ion $Mo(CN)_8^{----}$ provient directement de la configuration d^4sp^3 de l'atome central lorsqu'on pose l'hypothèse que les ligands sont localisés dans la même direction relative que les électrons dans leur configuration la plus probable. Cela constitue une illustration frappante de l'utilité de l'hypothèse de la corrélation électronique et du rôle dominant joué par le principe d'exclusion en stéréochimie.

Il y a ensuite le travail d'Orgel concernant la liaison *p-d* dans les complexes minéraux. Ces résultats, en particulier ceux relatifs à $N(SiH_3)_3$ et la liaison Pd-CN fournissent un très bel exemple de l'efficacité des idées de Mulliken et Maccoll spécifiant que l'intégrale de recouvrement fournit une mesure directe de la force de liaison ; les résultats d'Orgel semblent également permettre l'élaboration d'une théorie quantitative de la formation de complexes minéraux dans un proche avenir

Enfin, le travail du Professeur Belov sur les arsénures, sulfures et autres composés de métaux lourds montre une fois de plus la puissance de la vieille théorie de valence de Lewis-Langmuir-Lowry, nonobstant son caractère qualitatif. L'idée que la structure du type « gaz rare » est favorisée même dans des éléments dont le nombre atomique diffère considérablement de celui d'un gaz rare, a été très féconde dans l'interprétation des structures des carbonyles et des nitrosyles vers 1930 ; le Professeur Belov a montré l'utilité de cette idée appliquée à la structure des composés minéraux. Je suis pourtant moins sûr que cette idée puisse s'appliquer aux structures cristallines de vrais sels, tels que les halogénures alcalins ; dans ces composés, ce sont plus probablement les rayons ioniques qui jouent un rôle dominant. Espérons que la théorie nous permettra bientôt de résoudre ces questions.

PROGRÈS RÉCENTS DANS L'ÉTUDE DE STRUCTURES MOLÉCULAIRES A L'AIDE DE LA DIFFRACTION DES ÉLECTRONS PAR LES GAZ

par L. E. SUTTON

(The Physical Chemistry Laboratory, Oxford)

L'adjectif « récent » n'a pas un sens précis ; aussi, mon premier devoir est-il d'indiquer comment je l'interpréterai. En 1940 (*Ann. Reps. Chem. Soc.*, 1940, **37**, 37), j'ai donné un résumé des méthodes courantes d'analyse des diagrammes de diffraction obtenus lorsque des électrons rapides sont diffusés par des molécules de gaz, et décrit l'application à certains problèmes chimiques de cette méthode d'étude de la structure moléculaire. Ce travail semble, à l'heure actuelle, très dépassé ; aussi, dans cet article-ci, vais-je essayer de remédier à ses insuffisances. Mon but n'est pas du tout de faire une revue complète, mais d'indiquer les principaux développements de la technique et de donner des illustrations d'applications récentes.

Le fait d'établir une structure cristalline par calculs à partir d'un diagramme de diffraction de rayons X peut être considéré comme une forme incommode de la microscopie aux rayons X rendue nécessaire par l'absence de lentilles pour ces rayons (voir, par exemple, W. H. Bragg et W. L. Bragg, *The crystalline state*, vol. I, London, 1939, chap. IX). Il y a des lentilles pour les faisceaux d'électrons ; mais aucune ne donne la résolution nécessaire pour déterminer les distances interatomiques : aussi, pour les obtenir, est-il essentiel d'analyser un diagramme de diffraction formé par la diffusion d'un tel faisceau.

Dans l'analyse des structures cristallines, la première difficulté réside dans l'ignorance des relations de phase des différents faisceaux diffractés. Tant que ces relations ne sont pas connues, on ne saurait obtenir l'image correcte de la structure ; mais il est possible de calculer immédiatement une fonction de l'image restreinte, mais certes très utile, la fonction de Patterson. Elle donne, en effet, une liste de toutes les distances entre les centres diffusants, c'est-à-dire entre atomes ; et, comme le diagramme de diffraction est obtenu à partir d'un réseau rigide et tri-dimensionnel d'atomes, la liste conserve le caractère vectoriel de ces distances, bien que les relations de translation soient perdues.

Comme les molécules d'un gaz sont animées de mouvements de rotation, le diagramme de diffraction donné par un gaz contient beaucoup moins de renseignements. Tout ce que l'on peut en tirer est quelque chose d'analogue à une fonction de Patterson à une dimension, ou scalaire. Ce point est la limitation fondamentale de la méthode que nous considérerons. Certes, bien que les renseignements utilisables soient limités, il est possible d'en déduire des structures pour des molécules n'exigeant pas pour leur définition de nombreux paramètres, ou de perfectionner des structures que l'on peut connaître par d'autres voies. Aucune méthode d'analyse ne peut donner plus que cet ensemble de renseignements ; mais différents procédés peuvent nous le donner avec des sommes d'efforts et degrés de certitude très différents.

Comme dans toute espèce de microscopie, la résolution dépend du nombre d'ordres de diffraction que l'on peut observer et de la précision avec laquelle on peut mesurer les intensités diffractées. Même avec un voltage d'accélération de seulement 30.000, la longueur d'onde de l'électron n'est que de 0,07 Å ; mais la limite effective de résolution de deux distances, qui dépend des conditions expérimentales, est, ordinairement, de 0,1 à 0,2 Å.

Théorie et pratique de l'analyse des diagrammes de diffraction.

Nous allons voir maintenant avec plus de détails les techniques de l'analyse ainsi que leurs origines. La théorie de la diffusion de l'électron montre qu'elle peut se produire élastiquement ou non élastiquement, c'est-à-dire sans ou avec variation d'énergie et, par conséquent, variation de la longueur d'onde des électrons diffusés. Ces deux espèces de diffusion sont, usuellement, dites cohérente et incohérente ; et c'est à la première que nous avons affaire pour l'analyse de la structure, la dernière étant, pour notre objectif, purement une gêne mineure que nous négligerons pour le moment.

L'amplitude d'une onde observée sous un angle donné θ par rapport au faisceau incident, diffusée par une molécule rigide et fixe, est fonction de l'intensité I_0 du faisceau incident, de différentes constantes physiques universelles que l'on peut rassembler en un symbole unique $\varkappa$, de la longueur d'onde effective λ du faisceau, du pouvoir de diffusion de chaque unité de volume de la molécule, et des phases relatives des ondelettes émises par chaque élément de volume, phases qui sont déterminées par les différences de marche, c'est-à-dire par le vecteur allant de chacun de tels éléments à une origine liée au faisceau incident, et par la longueur d'onde. La théorie de la diffusion montre que les éléments de volume chargés positivement et les éléments chargés négativement diffusent en phases opposées.

L'intensité, seule quantité observable, est une fonction du carré de l'amplitude ; nous voyons donc qu'elle comportera une espèce de produit des pouvoirs de diffusion, c'est-à-dire qu'elle contiendra un terme $(\Sigma q_i)^2$, chaque q_i étant une charge. Dans Σq_i, les éléments de volume diffusant apparaissent avec des signes dénotant la nature des charges et, par suite, la phase de diffraction qu'ils produisent. Dans $(\Sigma q_i)^2$, les produits auront des signes qui détermineront leurs effets sur l'intensité. Dans un système électriquement neutre Σq_i est nul ; mais néanmoins, ce système est diffusant. Si la molécule, au lieu d'être fixe, est considérée comme effectuant une rotation libre, le diagramme de diffraction présente une symétrie circulaire et, par conséquent, pourra être décrit par une fonction radiale d'intensité :

$$I_{\text{coh. s.}} = \frac{I_0 \varkappa n}{s^4} \int_0^\infty \sigma(r) \frac{\sin s r}{s r} d r \qquad (1)$$

où s est égal à $4\pi(\sin\theta/2)\lambda$, et $\sigma(r)$ donne la somme de tous les produits de diffusion $q_i q_j$, etc..., qui sont à la distance r dans une molécule. n est alors le nombre de molécules dans l'élément de volume du jet gazeux qui est traversé par le faisceau d'électrons et où la diffusion se produit.

On peut séparer $\sigma(r)$ en deux parties ; car, si l'on rassemble tous les produits de diffusion dus aux différents noyaux avec les nuages électroniques à symétrie sphérique qui entourent et neutralisent chacun d'eux, c'est-à-dire si l'on considère seulement la diffusion à l'intérieur de ces systèmes, ce que l'on peut appeler la diffusion atomique, on peut mettre :

$$\int_0^\infty \sigma_a(r) \frac{\sin s r}{s r} dr \quad \text{sous la forme} \quad \Sigma_i \, [Z_i - f_i(s)]^2.$$

Ici, Z_i est la charge nucléaire. Le terme négatif est une fonction de la distribution de la charge négative dans le nuage électronique, et aussi de s : ce terme se révèle être la fonction qui détermine la diffusion des rayons X par le même atome. Tous les produits de diffusion ne sont pas compris dans cette somme, c'est-à-dire que tous ceux des systèmes atomiques pris deux à deux se trouveront alors dans une fonction $\sigma_m(r)$. La définition des termes atomiques que nous venons de faire et la séparation de ces termes ne nous oblige pas à admettre l'hypothèse que le diagramme électronique de la molécule entière est purement et simplement une superposition de ceux de ses atomes pris séparément : nous pouvons admettre que la formation de la molécule perturbe cette superposition ; mais ce sera probablement une bonne approximation que d'ignorer cette perturbation, et c'est ce que nous commencerons par faire. La diffusion incohérente est une fonction additive des atomes : aussi, la diffusion totale peut-elle maintenant s'écrire :

$$I_{\text{t s}} = \frac{K}{s^4} \left\{ \Sigma_i s_i - \Sigma_i [Z_i - f_i(s)]^2 - \Sigma_i \Sigma_j [Z_i - f_i(s)] [Z_j - f_j(s)] \times \frac{\sin s r_{ij}}{r_{ij}} \right\} \qquad (2)$$

Ici, $K = I_0 \varkappa n$; et r se rapporte maintenant à la distance entre les centres atomiques, c'est-à-dire entre noyaux. $f(s)$ décroît lorsque s augmente ; l'approximation impliquée dans cette expression sera donc d'autant meilleure que s sera plus élevé.

Dans le but pratique de l'analyse d'une structure moléculaire, il est nécessaire d'isoler le troisième terme. Les valeurs de r_{ij} peuvent être calculées soit par la méthode « trial and error », soit par évaluation d'une courbe de distribution radiale, c'est-à-dire en « synthétisant » les courbes d'intensité ou en utilisant une transformation de FOURIER qui donne, pour la forme générale de la fonction produit :

$$\sigma_m(r) = \frac{2 r}{\pi K} \int_0^\infty I_m(s) . s^5 . \sin s r . ds \qquad (3)$$

Cette fonction doit avoir un maximum à chaque valeur r_{ij}, maximum dont l'ordonnée est une mesure du pouvoir de diffusion totale de tous les éléments distants de r_{ij}. Il est préférable d'utiliser la fonction $\sigma_m(r)/r$, parce que ses pointes sont symétriques.

Le terme s^4 au dénominateur signifie que l'intensité décroît très rapidement en fonction de s : mais, lorsque s est inférieur à 4 $Å^{-1}$, $[Z - f(s)]$ diminue rapidement, et la pente de l'accroissement de l'intensité lorsque s diminue est alors réduite. On peut avoir à utiliser des intervalles d'intensité de 10^4 : 1 si l'on inclut des ordres de diffraction élevés (jusqu'à $s = 30 - 40$ $Å^{-1}$). Cela entraîne des difficultés expérimentales. Les émulsions photographiques ne sont convenables que pour des intervalles d'environ 10^2 : 1, de sorte qu'une plaque ne peut couvrir qu'une

partie de la diffusion. Les dispositifs physiques d'enregistrement du courant électronique, qui ont certains avantages tels qu'un grand intervalle de linéarité, sont peu satisfaisants pour les grandes valeurs de s, car le courant est alors si faible qu'il est sujet aux fluctuations statistiques. De plus, même dans les cas favorables, les fluctuations caractéristiques des termes de diffusion moléculaire sont petits devant la diffusion atomique monotone ; ce fait, associé à la diminution rapide de cette dernière, les rend vraiment difficiles à déceler, sinon à mesurer, par microphotométrie de la plaque, sauf aux petites valeurs de s.

Si une telle plaque photographique est examinée à l'œil, les anneaux de diffraction sont, néanmoins, vus dans un large intervalle de valeurs de s. L'œil apparaît, grossièrement parlant, capable de faire abstraction du fond continu atomique, et, dans ces conditions, de tout rapporter à lui. Dans ces conditions, si $[Z - f(s)]/Z$ était une constante pour tous les éléments, désignée par $g(s)$, on peut facilement voir que l'intensité *visuelle*, I_{vis}, devient, avec ces hypothèses :

$$I_{vis} = \Sigma_i \Sigma'_j Z_i Z_j \frac{\sin s r_{ij}}{s r_{ij}} \quad (4)$$

(La diffusion incohérente n'est pas importante, sauf aux très faibles et aux très fortes valeurs de s.) Les valeurs de s pour les maxima et minima d'intensité ainsi observés s'accordent bien avec celles que donne cette expression très simple, dans les cas où la structure est, par ailleurs, raisonnablement certaine, par exemple, dans les cas des molécules diatomiques et les tétrahalogénures de carbone. C'est pourquoi ce mode de mesure de la diffusion moléculaire a été très fréquemment employé dans les problèmes à plusieurs paramètres : on l'appelle souvent « la méthode visuelle ». Pour une analyse ultérieure, on peut se servir soit de la méthode « trial and error », soit de la méthode de FOURIER ; dans ce dernier cas, on peut se servir d'une expression arbitrairement simplifiée (voir, par exemple, DEGARD, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1938, **47,** 770).

$$\frac{\sigma_m(r)}{r} = r \Sigma_k s_k^2 I'_k e^{-a s_k^2} \frac{\sin s_k r}{s_k r} \quad (5)$$

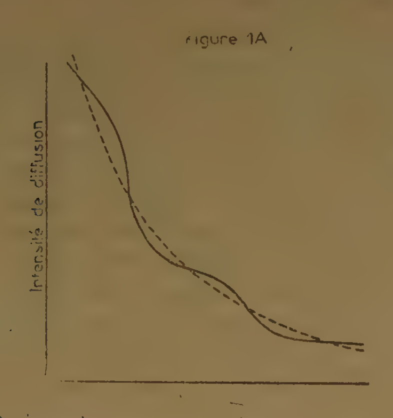
I'_k est l'estimation visuelle, I_k, de l'intensité du k^{me} accident multiplié par s, parce que l'œil ne semble pas tout à fait capable de diviser par le fond continu et donne ainsi une impression de diminution plus rapide de l'intensité que ne l'exige l'équation (4). Nous en dirons plus à ce sujet ultérieurement.

Un petit nombre de chercheurs a employé des enregistrements microphotométriques de plaques photographiques directement exposées pour déterminer la position des maxima et des minima. Les difficultés ont été très réduites en exposant la plaque derrière un secteur tournant qui multiplie radialement l'exposition par une fonction de s, généralement par s^2 ou par s^3. Cela permet de couvrir un large intervalle de valeurs de s en une seule exposition sans dépasser les limites de réponse linéaire de la plaque photographique. En outre, en diminuant la rapidité de chute du fonds continu et en diminuant les fluctuations, ce procédé permet de séparer plus facilement la contribution spécifiquement moléculaire de la diffusion totale. De nombreuses façons d'appliquer ces « méthodes de secteur » ont été mises au point. Avec elles, il est possible d'obtenir une fonction quantitative de diffusion moléculaire qui peut, comme précédemment, être analysée soit par « trial and error », soit par transformation de FOURIER : mais maintenant, dans les deux cas, on dispose de plus d'indications, et cela est obtenu d'un ensemble expérimental avec moins d'interposition de jugements subjectifs d'un observateur.

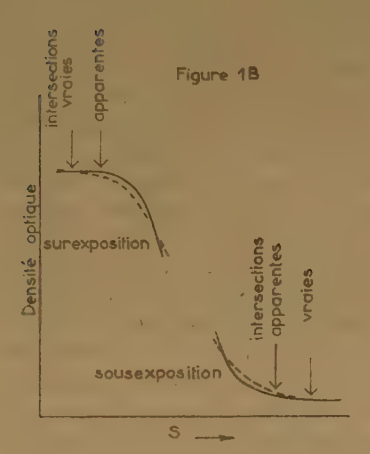
Il y a eu de nombreuses discussions sur les mérites relatifs des méthodes « visuelle » et « de secteur ». On a trouvé que l'œil ne place pas toujours les maxima et les minima où ils doivent être, selon l'équation (4), pour les structures connues ; ces anomalies peuvent être reliées, souvent avec quelque justification de lois physiologiques et psychologiques, à des formes particulières de ces accidents ou d'autres caractéristiques de la courbe. C'est pourquoi certains chercheurs s'entraînent-ils eux-mêmes à corriger de tels effets et donnent-ils ce qu'ils verraient si ces effets n'existaient pas, tandis que d'autres donnent ce que l'œil non entraîné voit et font des corrections explicites à un stade ultérieur de corrélation. Il n'y a pas de doute que l'aptitude d'un observateur à déduire une courbe utilisable d'intensité augmente avec l'expérience. Certains parlent de « l'œil de la foi ».

Des tentatives pour clarifier les idées et pour réviser la technique de la méthode de travail visuel sont effectuées par M. E. A. SEIBOLD à Oxford. Il suppose qu'un observateur ne verra pas un maximum ou un minimum à la vraie place, c'est-à-dire où il y a la plus grande différence entre la courbe d'intensité totale et la courbe de fonds continu atomique, mais les voit à mi-chemin entre les couples de points où ces courbes théoriques se coupent, c'est-à-dire à ce que l'on peut appeler les « points milieux ». La différence entre la valeur correcte, calculée, de s pour de tels maxima et minima et celle que l'on observe est particulièrement importante aux faibles valeurs de s, spécialement si les fonctions correctes de diffusion (équation 2) sont utilisées à la place des seuls nombres atomiques (équation 4). Ceci explique partiellement les désaccords (évalués par le rapport s_{calc}/s_{obs}) que l'on a connu très longtemps.

La comparaison des valeurs observées de *s* pour des maxima et des minima avec les valeurs calculées pour les points milieux donne un accord pour un intervalle beaucoup plus large de *s*. Il subsiste des désaccords, certes, et cela peut être relié à l'exposition de la plaque.



Courbe représentant, dans un cas typique, l'intensité de la diffusion totale (trait plein) et du fonds continu (trait interrompu) en fonction de *s*.



Courbe représentant, dans un cas typique, la densité optique de diffusion totale (trait plein) et du fonds continu (trait interrompu), en fonction de *s* et montrant les effets d'une surexposition et d'une sousexposition sur la position des points d'intersection apparents.

Etant donné que la courbe de réponse (noircissement) des émulsions photographiques est une courbe en S, un point d'intersection effectif, situé à de faibles valeurs de *s* (grande densité photographique) sera probablement déplacé vers des valeurs de *s* plus élevées ; le déplacement dans le sens opposé sera observé pour de grandes valeurs de *s* (voir fig. 1 A et 1 B).

La comparaison des valeurs des *s* observées avec les points milieux calculés à partir des points d'intersection théoriques fera donc apparaître des écarts avec des signes opposés aux deux extrémités du domaine de *s* pour lequel on peut observer effectivement une corrélation sur une seule et même plaque. s_{calc}/s_{obs} est petit pour les petites valeurs de *s* et grand pour les grandes.

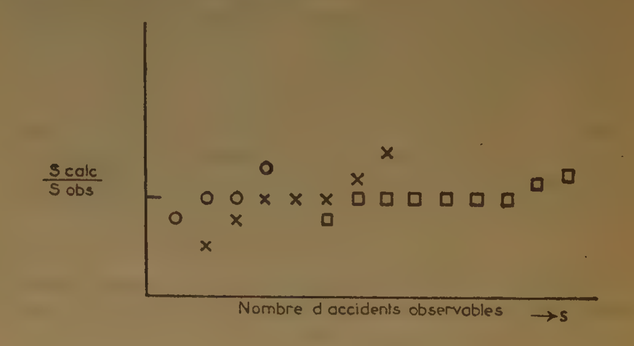


Figure 2

○, × et □ représentent les rapports $s_{calc.}/s_{obs.}$ pour les divers « accidents », provenant, dans l'ordre indiqué, de plaques d'exposition décroissante. Les « accidents » sont rangés dans l'ordre des valeurs croissantes de *s*.

En fait, l'intervalle de *s* pour lequel les observations sont consistantes est d'autant plus large que la valeur moyenne de *s* est plus élevée (voir fig. 2). Ceci était à prévoir, car la vitesse de variation de l'intensité diminue quand *s* augmente ; les clichés exposés de manière à faire apparaître les anneaux de diffraction extérieurs, contiendront plus d'anneaux dans le domaine où la réponse de l'émulsion est linéaire, que les clichés exposés de manière à montrer les anneaux internes. On travaille actuellement activement sur l'application de ces idées et on explore leurs conséquences.

Les trois procédés principaux d'emploi de la méthode du secteur ont été élaborées à l'Université d'Oslo (voir, par exemple, Hassel et Viervoll, *Acta Chem. Scand.*, 1947, **1**, 149), au U. S. Naval Research Laboratory à Washington, D. C. (Karle et Karle, *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 1052 ; *ibid.*, 1950, **18**, 564 ; 957 ; 963), et à Cornell University (Hastings et Bauer, *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 13 ; 27 ; 42). Les deux premiers comportent l'emploi d'un secteur relativement simple découpé pour donner une multiplication par s^2 ou par s^3, tandis que le troisième exige un secteur plus compliqué : aussi, allons-nous les classer en deux groupes, bien que cela ne corresponde pas à l'ordre chronologique. Les techniques d'Oslo et de Washington dépendent,

toutes deux, de l'emploi de transformation de Fourier, et toutes deux impliquent des corrections nécessitées par le fait que les observations ne peuvent couvrir l'intervalle complet : $0 \gtrless s \gtrless \infty$, mais seulement un intervalle limité $s_1 \gtrless s \gtrless s_2$. Le procédé utilisé à Oslo consiste à calculer une fonction : $\sigma_m(r)/r$, produit général de diffusion, dans laquelle figureront à la fois les pointes positives (surtout les diffusions noyau-noyau, mais aussi électron-électron) et les négatives (diffusion noyau-électron). La pratique de Washington consiste à admettre la symétrie sphérique pour les atomes, à admettre que $g(s)$ (c'est-à-dire $(Z - f(s))/Z$) est le même pour tous les atomes lorsque s est supérieur à 4 Å^{-1}, et à introduire dans l'expression de la diffusion moléculaire une fonction de distribution atomique $P_{ij}(r)$ qui peut exprimer l'effet de vibration interatomique sur la distribution nucléaire. On peut déduire de tout cela une fonction $\sigma'_m(r) = \Sigma_i \Sigma'_j \; c_{ij} \; P_{ij}(r)$ (où $c_{ij} = Z_i Z_j/\Sigma_i Z_i^2$), fonction qui doit être toujours positive.

Pour calculer les intensités de diffusion moléculaire, qui sont nécessaires pour calculer les fonctions de distribution radiale, il nous faut fixer un fonds continu atomique dans la courbe expérimentale d'intensité totale (I'_t). Les courbes théoriques (I_b) ne peuvent, d'ordinaire, être identifiées à cette dernière, étant donné les insuffisances expérimentales, de sorte qu'il nous faut trouver une courbe empirique (I'_b). Les critères employés pour l'obtenir sont, qu'elle doit être parfaitement apériodique et que l'intégrale de $(I'_t - I'_b)/I'_b$ doit être nulle (Oslo), ou que $\sigma'_m(r)$ ne saurait être que positive (Washington). Par conséquent, $(I'_t - I'_b)/I'_b$ est égalé à $(I_t - I_b)/I_b = I_m/I_b$; I_b est calculée et les valeurs de I_m sont utilisées dans des transformations de Fourier appropriées.

Comme les observations ne peuvent porter que dans des intervalles de s limités, des maxima et des minima peuvent apparaître dans les courbes de distribution radiale, sans correspondre pour cela au pouvoir de diffusion : cela constitue ce qu'on appelle l'« effet de diffraction ». La pratique d'Oslo consiste soit : 1° à réduire l'effet de la suppression des valeurs élevées de s par multiplication par une fonction décroissant lorsque s augmente, telle que e^{-ks^2} ; ce faisant, on ne corrige pas l'effet de la suppression des faibles valeurs de s, ce qui, d'ailleurs, est la perturbation la moins importante car elle est de période grande devant r ; soit : 2° à corriger à la fois les suppressions des fortes et faibles valeurs de s en retrouvant la courbe de distribution radiale expérimentale à partir de courbes relatives aux différents couples d'atomes, chacune étant calculée de façon à montrer les effets des suppressions. La pratique de Washington consiste à utiliser un facteur exponentiel, et à corriger la suppression des faibles valeurs de s en calculant une courbe théorique de $s = 0$ jusqu'à $s = 4$ pour un modèle moléculaire hypothétique et en la raccordant à la courbe expérimentale là où elle débute. Ce faisant, on effectue aussi la correction pour des valeurs de s inférieures ou égales à 4, l'hypothèse que $g(s)$ est le même pour tous les atomes n'étant plus adéquate.

Lorsque la meilleure courbe $\sigma_m(r)$ a été établie par le procédé de Washington, ses maxima sont retrouvés à partir de courbes de Gauss pour les différentes distances, de sorte que les largeurs des pointes respectives permettent le calcul non seulement de ces distances, mais aussi des écarts quadratiques moyens, dus à la vibration. Pour des motifs que nous indiquerons plus loin, les chercheurs d'Oslo n'essaient pas de calculer de telles caractéristiques de vibration.

La technique de Cornell diffère surtout par le fait que l'on essaie d'avoir un fonds continu uniforme en utilisant un secteur taillé suivant la fonction $s^4/(\Sigma_i \, g_i \, (s) Z_i^2 - \Sigma_i \, s_i)$. Cela ne s'est jamais montré entièrement réalisable, de sorte que l'on doit encore tracer empiriquement une courbe du fonds continu. Le critère dont on se sert, dans ce cas, est le suivant : les grandeurs relatives des premiers maxima et minima doivent être les mêmes lorsqu'on les détermine à partir des courbes de diffusion expérimentale totale et de fonds continu que celles de courbes théoriques pour un modèle moléculaire d'épreuve. Bauer admet la symétrie sphérique pour les atomes diffuseurs et introduit des fonctions de distribution pour les différents couples d'atomes. En ce qui concerne l'analyse, il utilise à la fois la méthode « trial and error » et la méthode de transformation de Fourier, ajoutant, dans ce dernier cas, une partie interne calculée de la courbe de diffusion à la partie expérimentale. En pratique, il n'est pas nécessaire de découper un secteur nouveau pour chaque substance étudiée, pourvu que les atomes, dans la molécule, soient de la même période.

La vibration thermique de deux atomes à la distance r_{ij} exige que la fonction de diffusion cohérente soit multipliée par $exp\,(-\overline{\delta r_{ij}^2} \cdot s^2)/2$, où $\overline{\delta r_{ij}^2}$ est l'écart quadratique moyen de r_{ij}. Le multiplicateur e^{-ks^2} quelquefois employé pour diminuer l'effet de la suppression des fortes valeurs de s, est souvent appelé un « facteur artificiel de température », bien que ce ne soit pas une désignation très convenable. Son emploi signifie que l'on n'utilise pas tous les renseignements disponibles ; et, en fait, les pointes maxima de distribution radiale deviennent plus étalées, ce qui altère la résolution.

Il y a lieu de noter que la forme (équation 5) de la fonction de distribution radiale, généralement appliquée aux maxima et minima estimés visuellement, peut être considérée comme contenant le

multiplicateur $s_k^2 \exp(-a s_k^2)$, lequel est petit pour les faibles et les fortes valeurs de s, ce qui réduit l'effet de la suppression à la fois des fortes et des faibles valeurs de s.

Si la diffraction se produit dans un élément de volume de dimensions appréciables devant sa distance à la plaque photographique, on introduit un autre terme exponentiel (Bauer, Finbak). Pour cette raison, les chercheurs d'Oslo n'ont pas voulu calculer les constantes de force et autres caractéristiques de vibration à partir de l'élargissement des maxima de distribution radiale. Karle et Karle affirment, cependant, que, dans leur appareil, cette erreur est sans importance.

La possibilité de diffusion multiple, lorsqu'on emploie un faisceau gazeux trop large ou trop dense, a été également considérée par les groupes de Cornwell et de Washington et l'on a souligné l'importance qu'il y a à l'éviter. Cela aussi provoque un fading exponentiel. Bauer, en particulier, a fait un gros travail en ce qui concerne la préparation et la réalisation des jets.

Le problème opposé, à savoir le moyen d'obtenir une densité convenable lorsque la pression de vapeur utilisable est faible, a été beaucoup moins étudié, bien que Heston et Cutter (*Rev. Sci. Instr.*, 1951, **21**, 608) aient apporté une idée nouvelle ; et ce problème est d'une grosse importance pratique, particulièrement dans l'étude des composés minéraux.

Outre les progrès dans la mesure des intensités diffusées que nous avons signalés dans les paragraphes précédents, il y a eu aussi un accroissement marqué de l'intervalle des valeurs de s — lequel a été presque doublé — que l'on peut photographier. Cela est dû, principalement, à des progrès techniques tels que des pompes plus rapides et l'emploi d' « écrans » qui évitent toute diffusion parasite du faisceau principal après diffraction. Les chambres les plus modernes peuvent, maintenant, être utilisées jusqu'à $s = 35$ Å^{-1}. Cela peut avoir de l'importance si, par exemple, par « battement » de différentes fréquences, les intensités diffusées sont faibles dans l'ancien intervalle moyen de s, disons de $s = 5$ à 18, mais s'accroissent ensuite.

Il y a eu récemment un important progrès théorique de nature toute différente. Il concerne la validité de l'approximation de Born pour l'expression de l'onde électrique diffusée par un atome, qui est à la base de toute la discussion précédente. Selon cette approximation, la phase de diffusion produite par un atome (*) est indépendante de son nombre atomique. Shomaker et Glauber (*Nature*, 1952, **170**, 290 ; *Phys. Rev.*, 1953, **89**, 667) ont montré que cela est incorrect car la seconde approximation de Born conduit à un changement de phase de la diffusion, qui est, en gros, proportionnel au nombre atomique, dépend de l'angle de diffusion et peut devenir élevé et important. Les conséquences pratiques apparaîtront dans la discussion des déterminations de structure de composés minéraux.

La lourde masse de calculs exigée, particulièrement par les nouvelles méthodes d'analyse est, maintenant, effectuée au moyen de machines à cartes perforées (voir, par exemple, Schaffer, Shomaker et Pauling *J. Chem. Phys.*, 1946, **14**, 659 ; Amble, Andersen et Viervoll, *Acta Chem. Scand.*, 1951, **5**, 931) : mais un autre moyen consiste à utiliser la méthode d'analogie optique pour la détermination rapide des courbes de diffusion d'une série de modèles moléculaires (Bru, Rodriguez et Cubero, *J. Chem. Phys.*, 1952, **12**, 1069 ; 1911).

Le pouvoir de ces méthodes perfectionnées d'examen sera mieux apprécié avec les exemples que nous verrons tout à l'heure, mais on peut faire quelques généralisations. Comme les distances obtenues sont des quantités scalaires et non vectorielles, un problème à trois paramètres est déjà fastidieux ; à quatre paramètres, il devient réellement difficile, et quelque chose de plus compliqué ne peut pratiquement pas recevoir de solution exacte. Aussi, l'emploi principal de la diffraction électronique par les gaz a-t-il, jusqu'à présent, servi à préciser des structures qui étaient, par ailleurs, connues dans leurs grands traits par d'autres méthodes ; mais l'amélioration de la résolution que l'on peut avoir actuellement doit pouvoir fournir des moyens plus puissants pour élucider des structures inconnues jusqu'ici. De plus, il est, comme nous le verrons plus loin, quelquefois possible d'éliminer par analogie de nombreux paramètres et de concentrer les investigations sur ceux qui restent. L'emploi des moments d'inertie calculés à partir de recherches spectroscopiques pour limiter le nombre de paramètres que l'on a à considérer, est souvent, d'un grand secours. Ces deux méthodes se révèlent complémentaires dans certains cas, par exemple, pour les halogénures de butyle tertiaire et les halogénures de trifluorométhyle.

Lorsque les distances interatomiques ont été étudiées par les deux méthodes, un intérêt particulier s'attache, par exemple, aux comparaisons avec les résultats de la spectroscopie à ondes ultracourtes ; on a trouvé, en général, qu'il y a accord dans les limites d'erreur annoncées, sauf dans le cas de quelques travaux très anciens. L'erreur admise peut varier beaucoup, allant de ± 0,005 Å dans les cas les plus favorables à ± 0,10 dans les cas très difficiles ; et l'on doit se souvenir que cette erreur est,

(*) On a signalé ci-dessus que les charges ponctuelles positives et négatives diffusent avec des phases opposées et que la diffusion par un atome est la résultante de diffusions de ces types, causées par le noyau et par les éléments de volume de la charge d'espace négative.

en général, différente pour chaque distance intermoléculaire dans la molécule. La précision avec laquelle une distance peut être connue dépend de l'importance du maximum correspondant dans la fonction de distribution radiale, c'est-à-dire du produit des pouvoirs de diffusion. On attribuera, ordinairement, pour les distances à pointes les moins fortes, des valeurs obtenues par analogie ; c'est le cas fréquent des distances carbone-hydrogène.

Le plus récent relevé de résultats est celui d'ALLEN et SUTTON (*Acta Cryst.*, 1950, **3,** 46) : c'est de lui que sont tirés les distances interatomiques données sans indication de références dans les sections suivantes. Les auteurs ne disposent plus de tirés à part. Une nouvelle édition est souhaitable.

Applications récentes à la chimie minérale.

Parmi les problèmes de chimie minérale auxquels on a appliqué la diffraction d'électrons, ceux qui concernent les structures des hydrures de bore, la nature des liaisons dans de nombreux composés du silicium et les structures de nombreux halogénures — particulièrement les fluorures — sont parmi les plus intéressants.

Les structures de B_2H_6 et de nombreux hydrures supérieurs du bore ont été étudiés il y a déjà quelque temps par S. H. BAUER, et l'on a trouvé qu'un type de structure éthane pour le premier était compatible avec les clichés, tandis que, pour les autres, on a trouvé de nombreuses structures avec liaisons B-B. Le développement de la notion de double pont hydrogène entre atomes de bore a conduit à réexaminer avec soin la question. On a trouvé que, par une circonstance malheureuse, le choix entre les structures $H_3B\text{-}BH_3$ et $H_2B\begin{smallmatrix}H\\ \\H\end{smallmatrix}BH_2$ est très difficile à faire, parce que les diagrammes de diffraction sont trop semblables ; mais le plus récent travail est en faveur de la structure à ponts (HEDBERG et SHOMAKER, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73,** 1482). BAUER (*J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72,** 1950, 622) a montré que, pour les composés semblables $Be(BH_4)_2$ et $Al(BH_4)_3$, bien qu'un pont symétrique soit exclu de par les diagrammes de diffraction électronique, on peut accepter un pont dissymétrique. Le tétraméthyl diborane $(CH_3)_4\ B_2H_2$ semble avoir une structure symétrique plate ; ce fait plaide en faveur d'une liaison centrale de type pont (HEDBERG, SHOMAKER et JONES, *Deuxième Congrès International de Cristallographie*, Stockholm, 1951). L'examen du pentaborane stable B_5H_9 montre que sa structure à l'état vapeur peut être une pyramide à base carrée, avec quelques atomes d'hydrogène liés à un seul atome de bore et les autres en liant deux (*id.*, *ibid.*). Cette structure a été bien établie, pour l'état solide, par la cristallographie aux rayons X (DULMAGE et LIKSCOMB, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73,** 3539).

La difficulté d'élucider des structures entièrement nouvelles par examen de diffraction électronique seule est bien illustrée par cette série.

Le point intéressant en ce qui concerne les composés du silicium, est que les liaisons sont souvent bien plus courtes que celles que donne la simple règle d'additivité des rayons covalents. C'est le cas, par exemple, des liaisons Si-N, Si-O et Si-F ; mais cela n'est presque pas marqué dans les liaisons Si-S (WILKINS et SUTTON, travail non publié) ou Si-Cl. Le tableau suivant donne la longueur observée, la somme des rayons covalents, révisés, de PAULING, et la longueur calculée par une règle empirique due à SHOMAKER et STEVENSON (*J. Am. Chem. Soc.*, 1941, **63,** 37), basée sur l'hypothèse qu'un certain degré de contraction peut être provoqué par le caractère polaire dans une liaison :

Liaison	Longueur (en Å)		calculée (SCHOMAKER, STEVENSON)	
	observee	*calc.* (Σr_{cov})		
Si-N	1,73	1,91	1,80	Δ = — 0,07
Si-O	1,63 — 1,66	1,91	1,76	Δ = — 0,11
Si-F	1,54 — 1,59	1,89	1,69	Δ = — 0,13
Si-S	2,14	2,21	2,15	Δ = — 0,01
Si-Cl	2,02	2,16	2,05	Δ = — 0,03

La diminution marquée de longueur des trois premières liaisons a été attribuée à la formation de liaison π entre l'azote ou l'oxygène ou le fluor et le silicium, ces atomes jouant le rôle de donneurs. Cette hypothèse a reçu un fort regain de présomption à la suite de la constatation récente (HEDBERG, SHOMAKER et JONES, *loc. cit.*) du fait que la trisilylamine $(SiH_3)_3N$ n'est pas pyramidale comme la triméthylamine, mais est plate. On dit aussi qu'elle n'est pas basique. On peut ajouter que cette idée se trouve renforcée par de récents calculs des intégrales de recouvrement pour de telles liaisons π qui impliquent des orbitales p_π et d_π respectivement sur les atomes lié et central (CRAIG, MARCOLL, NYHOLM, ORGEL et SUTTON, travail non publié).

Les composés halogénés qui ont fait l'objet d'études récentes sont surtout des fluorures. Deux de ces composés avec l'azote, NF_3 et N_2F_2, se sont révélés être, respectivement, une molécule pyramidale avec un angle valentiel remarquablement petit, $\widehat{FNF}$ =

102,5° (confirmé par la spectroscopie en ondes ultracourtes) et une molécule du type *azo* sans autre point remarquable que la liaison N-F est un peu plus longue que dans NF_3 (1,44 et 1,37 Å respectivement).

En ce qui concerne les composés interhalogénés, une publication préliminaire indique que ClF_3 a un angle valentiel F-Cl-F de 86° seulement (Rogers, Wahrhaftig et Shomaker, *Am. Chem. Soc. Meeting*, avril 1947) et un travail récent sur IF_5 annonce une structure pyramidale qui a été confirmée, par la suite, par une étude de spectrographie infrarouge (Lord, Lynch, Schumb et Slowinski, *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 522) (voir addendum).

Le travail le plus récent, cependant, est relatif à l'élucidation de la structure de l'hexafluorure d'uranium. Toutes les tentatives précédentes avaient conduit à ce résultat singulier et peu plausible qu'il y avait des liaisons U-F de deux longueurs différentes. En tenant compte d'une variation de phase de la diffusion atomique avec le nombre atomique, Shomaker et Glauber *(loc. cit.)* ont montré que la diffusion totale peut s'établir maintenant à partir d'une molécule octaédrique régulière. On peut expliquer aussi de la même façon des anomalies du même type, quoique moins fortes, démontrées dans les hexafluorures de tungstène et de molybdène et dans d'autres composés contenant des éléments de périodes très différentes.

Applications récentes à la chimie organique.

Les applications de la diffraction électronique à des problèmes de chimie organique ou à des problèmes de chimie physique pour lesquels des composés organiques sont des milieux de travail adéquats, ont été très nombreuses. Aussi, ne mentionnerons-nous que quelques-uns des sujets intéressants : le choix apparaîtra inévitablement quelque peu arbitraire et même capricieux. Nous examinerons la stéréochimie des composés cycliques saturés et celle du cyclooctotétraène ; les effets de répulsion entre atomes fixés sur le noyau benzénique ; la structure de l'acétone ; les relations entre la longueur de liaison et la réactivité ; la « rotation libre » dans le dichloroéthylène, et les amplitudes de vibration dans quelques molécules simples.

Pour les organiciens (voir, par exemple, Barton, *J. Chem. Soc.*, 1953, 1027), aucune application de la diffraction électronique n'a été plus féconde que celles de O. Hassel et de ses collègues à Oslo. Par des recherches systématiques minutieuses de la configuration des cycles saturés à six sommets, avec différents substituants de l'hydrogène, ils ont établi des règles stéréochimiques d'importance fondamentale. Ils ont montré, d'abord, que la forme en « chaise » du noyau du cylcohexane est la forme normale, et qu'elle est par conséquent plus stable que la forme en « bateau ». Les valences issues d'un cycle en forme « chaise » sont de deux espèces, celles qui sont parallèles à l'axe trigonal du cycle et celles qui lui sont grossièrement orthogonales ; ces deux types de valences sont respectivement appelées les liaisons debout (« upright »), ε, ou « polaires » d'une part, et les liaisons couchées (« prostrate »), ϰ, ou « équatoriales » d'autre part. Hassel et ses collègues ont montré que la configuration préférée d'un cyclohexane substitué est celle qui a le nombre le plus grand de substituants équatoriaux. Les deux règles sont théoriquement probables, car elles rendent minimum les énergies de répulsion interatomique : mais leur démonstration expérimentale était des plus importantes. La configuration de la cis-décaline a été établie par une très élégante application de l'analyse de la courbe de distribution radiale. La différence entre les courbes expérimentales de distribution radiale pour les décalines cis et trans, a été comparée avec les courbes correspondantes théoriques de différence pour la *trans*-décaline, constituée de deux « chaises », et la *cis*-décaline, tant sous la forme de Mohr (deux bateaux) que sous la forme de Hassel (deux chaises). La dernière s'accorde mieux avec la courbe expérimentale (Bastiansen et Hassel, *Tids. Kemi, Bergvesen, Metallurgi*, 1946, **6**, 70).

La stéréochimie des cycles à cinq ou six sommets est devenue soudain intéressante quand on a pensé qu'ils pouvaient bien ne pas être plans. Les plus récents travaux sur le décafluoro*cyclo*pentane, sur l'octofluorocyclobutane et sur le cyclobutane lui-même (Bastiansen, Hassel, Lund, *Acta Chem. Scand.*, 1949, **3**, 297 ; Buck et Livingston, *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 569 ; Lemaire et Livingston, *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 5732 ; Dunitz et Shomaker, *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 1703) indiquent la non-planéité dans le premier cas et établissent la planéité dans les deux derniers. Dunitz et Shomaker *(loc. cit.)* attirent l'attention sur l'allongement de la liaison C-C dans le cyclobutane et ses dérivés, ce qui contraste avec la contraction de la liaison dans le cyclopropane et le spiro-pentane : ils attribuent ce fait à la répulsion entre atomes non liés.

La configuration du cyclooctotétraène peut être ce qu'on appelle soit une couronne « (crown) » soit un canot « (tub) », la première ayant un axe d'ordre 4, la dernière un axe d'ordre 2. Il y a eu discussion mais, finalement, la forme « tub » semble être favorisée (voir Bastiansen et Hassel, *Acta Chem. Scand.*, 1949, **3**, 209 ; Hedberg et Shomaker, *Am. Chem. Soc. Meeting*, San Francisco, 1949 ; Karle, *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 65).

Bastiansen (*Acta Chem. Scand.*, 1949, **3**, 408 ; 1950, **4**, 926 ; 1952, **6**, 205) a montré que, chaque fois que deux groupes phényls sont liés comme dans le

biphényle et ses dérivés ou dans le 1-3-5 triphénylbenzène, les plans des cycles ainsi unis font entre eux un angle d'environ 45°, bien que les biphényls sans substituants 0,0′ sont coplanaires à l'état cristallin. On en déduit que la répulsion entre les atomes d'hydrogène en 0,0′ est suffisante pour faire sortir les cycles hors du plan dans les molécules libres, et insuffisante pour contrebalancer les forces intermoléculaires dans le cristal, qui favorisent la forme plane des molécules, probablement parce que celles-ci s'empilent de façon plus compacte. Une technique élégante de soustraction a été employée pour séparer de la courbe de distribution radiale totale celles des distances qui varient avec l'angle des plans.

Bastiansen et Hassel (*Acta Chem. Scand.*, 1947, **1**, 489) ont trouvé que dans les *o*-dihalogénobenzènes, les atomes d'halogènes se repoussent l'un l'autre hors du plan du noyau benzénique.

Une autre recherche stéréochimique d'intérêt général a été celle de la configuration du dichloroéthylène et du dibromoéthylène (Hassel et Viervoll, *Acta Chem. Scand.*, 1947, **1**, 149 ; Yamaguchi, Morino, Watanabe et Miyushima, *Sci. papers Institute Phys. and Chem. Res.*, 1943, **40**, 417 ; Ainsworth et Karle, *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 425). Tous ces chercheurs sont d'accord sur les points qu'il n'y a pas de « rotation libre » des deux parties l'une par rapport à l'autre, que la molécule existe principalement en tant que forme *trans* soumise à vibrations et qu'il n'y a pas de forme *cis* en équilibre ; mais deux d'entre eux trouvent, en outre, qu'il y a des preuves pour que 20-27 % des formes *gauche* soient présentes.

Karle et Karle (*J. Chem. Physics*, 1949, **17**, 1052 : *ibid.*, 1950, **18**, 963 ; 1952, **20**, 65 ; 425) en particulier, ont évalué les amplitudes de vibration à partir des diagrammes de diffusion en suivant les méthodes indiquées dans notre section théorique. Pour les distances C-Cl et Cl-Cl dans le tétrachlorure de carbone, par exemple, ils ont trouvé que les $(\delta r_{ij}^2)^{1/2}$ ont, respectivement, les valeurs 0,041 ± 0,005 et 0,054 ± 0,005 Å (les valeurs spectroscopiques sont, respectivement, 0,055 et 0,071) : tandis que pour C-O et O...O dans le gaz carbonique, ils ont trouvé 0,034 ± 0,003 et 0,040 ± 0,007 (les valeurs spectroscopiques sont, respectivement, 0,034 et 0,029). Ils ont également appliqué cette analyse au 1:1′ difluoroéthylène, au tétrafluoroéthylène, au benzène et au cyclo-octotétraène. Il y a, évidemment, de très importantes possibilités dans cette méthode, particulièrement parce qu'elle offre un moyen de contrôler la nature du champ de forces qu'il faut admettre en analysant les observations spectroscopiques dans les différents cas.

Une recherche qui a plus d'intérêt pour des raisons techniques que pour des raisons chimiques est celle de la structure de l'acétone. Une recherche faite par la méthode de secteur (Bastiansen et Viervoll, *Acta Chem. Scand.*, 1948, **2**, 702) attribue à la distance (C = 0) la valeur 1,14 Å, qui semble anormalement et incompréhensiblement courte. Une nouvelle recherche par la méthode « visuelle » et une autre par la méthode de secteur, à Oslo, ont donné la valeur : 1,22 Å (Allen, Bowen, Sutton et Bastiansen, *Trans. Far. Soc.*, 1952, **48**, 991). On a trouvé que le désaccord s'était produit par l'emploi, au cours du premier travail, d'un facteur d'amortissement exponentiel trop fort (pour réduire les effets de diffraction), ce qui a provoqué un déplacement, sur la courbe de distribution radiale, de la pointe qui est une résultante de celles des distances C-H et C = 0. Les termes C-H présentent avec s une diminution beaucoup plus rapide, étant donné la vibration thermique, que ne le fait le terme C = 0 ; aussi, l'emploi d'un facteur élevé d'amortissement, qui diminue l'effet des parties extérieures du diagramme, donne-t-il trop d'importance aux termes C-H dans le diagramme de diffusion pris dans son ensemble : d'où l'effet observé.

Le dernier sujet de chimie organique que je vais citer est le développement d'une relation empirique entre la distance de liaison et la force de liaison, en utilisant pour la première de ces quantités les valeurs obtenues à partir des recherches de diffraction électronique. Si l'on porte les longueurs observées pour les liaisons carbone-halogène dans les halogénures de méthyle et d'acétyle, en fonction de leurs énergies de dissociation, on obtient une relation linéaire à pente négative, $D = \alpha - \beta r_{ij}$ (Allen et Sutton, *Trans. Far. Soc.*, 1951, **47**, 236) ; et si l'on fait de même pour les liaisons correspondantes dans les halogénures de butyle tertiaire et d'allyle, on obtient deux lignes parallèles à la première (Gilchrist et Sutton, *J. phys. Chem.*, 1952, **56**, 319). On peut considérer les énergies de dissociation comme la somme d'un terme de liaison intrinsèque, caractéristique de la liaison elle-même, et d'un terme « typique », caractéristique du caractère général de la molécule et du radical obtenu par dissociation. Si ce dernier est constant pour des séries telles que les séries méthyl, acétyl, *t*-butyl ou allyl, et s'il y a une relation linéaire à pente négative entre la longueur et l'énergie de dissociation pour les liaisons elles-mêmes, on peut rendre compte de la relation donnée ci-dessus : bien qu'il resterait à expliquer pourquoi une aussi simple relation s'applique, apparemment, pour toutes les liaisons carbone-halogène, considérées ensemble.

Il y a encore une application de nature plus physique que chimique. C'est la détermination de la distribution électronique dans les atomes. Comme la diffusion atomique est une fonction de $[Z_i - f_i(s)]^2$,

et comme $f_i(s)$ est une fonction de la distribution électronique dans l'atome, on voit qu'en principe cette distribution peut être déterminée à partir de la diffusion, et cela avec moins de difficultés intrinsèques que lorsqu'on utilise la diffusion des rayons X (cf. VIERVOLL, *Skrifter utgitt av Det Norske Videnskap Akademi i Oslo*, I, Mat. Naturv. Klasse, 1950, nº 2). BARTELL et BROCKWOG (*Crystallographic Congress*, 1951) ont publié des résultats préliminaires pour l'argon. Ces résultats ne sont pas très précis, mais le fait qu'une information de ce genre puisse être obtenue est déjà un *tour de force* qui montre la puissance des techniques modernes.

Cette brève revue permet de voir que l'examen par la diffraction électronique est une des méthodes fondamentales et assises d'analyse de la structure de molécules libres. Elle a quelques limites inévitables, mais on vient de réaliser de grands progrès pour surmonter celles qui ne le sont pas. Bien qu'elle ne puisse donner la précision que donne, dans les cas favorables, l'analyse spectroscopique, elle a un domaine d'application plus étendu que celle-ci ; et dans le cas de quelques molécules d'une complexité inattendue, ses possibilités ont été brillamment utilisées.

L'aide que, dans la préparation de cet article, mes élèves m'ont apportée — en particulier le Dr A. GILCHRIST et MM. H. J. M. BOWEN et E. A. SEIBOLD — est inappréciable ; j'ai grand plaisir à les remercier. Je dois également exprimer ma gratitude de l'honneur que m'a fait la Société de Chimie Physique en me demandant de présenter cette revue.

Laboratoire de Chimie Physique
Oxford.

ADDENDUM

Depuis que cet article a été écrit, deux communications concernant la structure du trifluorure de chlore (voir p. 25) sont parues ; l'une a trait à la structure à l'état libre, déterminée par diffraction des rayons X (BURBANK et BENSEY, *J. chem. Phys.*, 1953, **21**, 602) ; l'autre à la structure de la molécule libre, déterminée par spectroscopie en ondes ultra-courtes (SMITH, *ibid.*, p. 609). Elles sont toutes deux d'accord pour assigner une structure en T symétrique plate avec un angle de 87° 29′ entre chacune des deux liaisons Cl-F courtes (1,598 Å) et la liaison Cl-F centrale longue (1,698 Å).

Un examen préliminaire par diffraction électronique (SEIBOLD, communication privée) a montré que la molécule libre de « ferrocène » (Fe bis-cyclopentadiényl, $Fe(C_5H_5)_2$) a la même structure « sandwich » qu'à l'état cristallin (voir : DUNITZ et ORGEL, *Nature*, 1953, **171**, 121). La distance Fe-C est : 2,04 ± 0,01 Å, la distance C-C est : 1,43 ± 0,01 Å, la distance C-H est : 1,09 ± 0,02 Å ; la molécule paraît posséder la même configuration « alternée » à l'état libre qu'à l'état solide.

DISCUSSION

M. Bowen. — L'application pratique de la correction de SCHOMAKER et GLOBER, à laquelle le Dr. SUTTON a fait allusion, n'est pas souvent mentionnée dans la littérature. Les décalages de phase lors de la diffusion dont on n'a pas tenu compte dans les premiers travaux modifient considérablement l'allure des courbes d'intensité théoriques dans certaines régions critiques de s. La position de la première région critique pour une molécule donnée dépend d'une part de la longueur d'onde associée aux électrons et d'autre part de la plus grande différence des nombres atomiques entre les atomes présents. La première région critique se situe souvent en dehors des déterminations expérimentales, même pour des molécules contenant des atomes lourds. Citons comme exemple le cas de l'octafluorure d'osmium mesuré entre $s = 4$ et $s = 16$ A^{-1}, tandisque la première région critique se situe théoriquement à $s = 23$ A^{-1}. La structure de l'octafluorure n'a pas pu être déterminée entièrement par les données expérimentales limitées, mais on a pu montrer que ni la forme cubique ni la forme anti-prismatique suggérée par BRAME et KNOCHE (*Naturwiss.* (1933), **21**, 349) ne sont acceptables. Un modèle hexagonal bipyramidal et une bipyramide triangulaire avec deux faces carrées remplies, semblent en accord qualitatif avec la courbe expérimentale.

Les travaux récents de diffraction électronique effectués à Oxford sur les dérivés trifluorométhylés des métalloïdes montrent l'existence de différences faibles, mais significatives dans les longueurs de liaison des méthyles. Il n'y a pas de raison théorique évidente expliquant ces différences.

M. Pimental. — Deux des exemples cités par le Dr. SUTTON fournissent d'intéressantes possibilités de comparaison entre différentes mesures de propriétés moléculaires analogues. Le pentaborane stable B_5H_9 convient à l'étude en micro-ondes qui fournit ainsi une mesure indépendante des distances interatomiques dans cette molécule. Ce travail sur B_5H_9 a été effectué par Dr. H. J. HROSTOWSKI, Dr. R. MYERS et moi-même ; Dr. HROSTOWSKI et MYERS ont poursuivi l'étude avec B_5D_9. Les résultats obtenus par diffraction des électrons pour les distances du squelette, B_5, s'avèrent être corrects ; tandis que les résultats obtenus par rayons X suggèrent que les longueurs de liaison dans la phase solide sont quelque peu différentes. Contrairement à ce que nous avons supposé jusqu'ici, il se pourrait que les longueurs de liaison d'une molécule en phase gazeuse changent lorsqu'on passe dans une autre phase ; cette possibilité augmente encore l'importance de mesures précises de diffraction des électrons.

Dr. SUTTON a indiqué qu'un travail tout récent établit définitivement une configuration « alternée » (« staggered ») pour le ferrocène. Ce résultat est extrêmement intéressant vu la discussion sur les spectres infrarouge et RAMAN du ferrocène

qui a eu lieu au Congrès de Los Angeles de la Société Chimique d'Amérique. En considérant les faibles différences de fréquence entre les vibrations actives dans le RAMAN et celles actives dans l'infrarouge, on a conclu que les deux anneaux n'avaient qu'une faible interaction aussi longtemps qu'on ne considérait que des vibrations moléculaires. Cette conclusion est en désaccord avec le résultat ci-dessus, établissant que l'interaction entre les anneaux est au moins suffisamment grande pour permettre une configuration alternée.

M. Oosterhoff (à M. Pimental). — A propos de la précision des résultats obtenus par la méthode de la diffraction des électrons par les gaz, je voudrais faire remarquer que l'on reste souvent dans le vague sur la signification de ε quand les résultats sont donnés sous la forme $A \pm \varepsilon$. On ne sait par exemple si l'on veut indiquer l'erreur limite ou bien l'écart type. En biologie et en médecine ainsi que dans les recherches agricoles et dans la technique, on a l'habitude d'appliquer les méthodes de la statistique mathématique pour obtenir les valeurs les plus probables ainsi que les indices de dispersion. Dans les sciences physiques — à l'exception de l'astronomie — ces méthodes sont presque toujours négligées.

Cette situation est surtout regrettable, quand on veut déduire des conclusions sur la nature de la liaison chimique, à partir des changements dans les distances interatomiques, quand ces changements sont du même ordre de grandeur que les erreurs probables dans les distances mesurées. En outre il faut être très prudent en comparant les résultats obtenus dans les laboratoires différents, par des chercheurs différents et avec des appareils différents. L'expérience a montré qu'il faut s'attendre à trouver dans ces cas-ci des écarts beaucoup plus grands que dans le cas où les données sont le résultat d'un travail pendant lequel ni l'expérimentateur, ni l'appareil n'ont changé et où les circonstances sont reproduites aussi bien que possible. J'ai l'impression que les écarts-types mentionnés dans la littérature sont toujours relatifs au dernier cas, quelle que soit d'ailleurs leur signification .

M. Mansel-Davies. — Je voudrais attirer l'attention sur les modifications des longueurs de liaison lorsqu'on passe de la vapeur à la solution, au liquide et au solide. Dans le groupe carboxylique — $C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow OH \end{smallmatrix}$, la longueur de la liaison (C-O) est d'environ 1,40 Å à l'état vapeur et devient égale à 1,28 Å dans le solide : cette grande différence ne peut être entièrement attribuée au processus de dimérisation puisque dans l'acide formique le changement de r(C-O) provenant de l'association en phase gazeuse est très probablement inférieur à 0.06 Å (voir MANSEL-DAVIES et ORVILLE THOMAS, *Research* (London), 1951, **4**, 384).

De tels changements s'observent d'une façon indirecte pour les fréquences de vibrations infrarouges des liaisons considérées. Je ne puis citer de détails ici, mais ces variations ont été observées systématiquement, par exemple dans l'acide formique et la formamide lors du passage de la vapeur à l'état de solution diluée (monomère) dans CCl_4 (ou dans d'autres solvants) et à l'état liquide. Dans ces cas, les fréquences ν(C-O), ν(C-N) et ν(C=O) des molécules monomères accusent des changements interdépendants : lorsque l'une des fréquences augmente, les autres diminuent et les déplacements sont suffisamment importants pour correspondre à des variations appréciables du caractère de la liaison. De tels changements sont également rendus probables par les différences prononcées de l'intensité de quelques bandes fondamentales lorsqu'on passe de la vapeur à la solution, etc... : ceci est particulièrement le cas pour les bandes d'absorption correspondant à des déformations dans le plan des liaisons (C-H) de ces molécules.

Que des changements de l'ordre de 0,05 Å des longueurs de liaison puissent s'observer lors de la condensation de la vapeur, n'est pas surprenant, puisque pour une liaison unique typique, l'énergie impliquée est seulement de 1 kcal./mole. Cette valeur est faible, comparée à un grand nombre de chaleurs latentes d'évaporation.

En ce qui concerne la précision des mesures actuelles de diffraction des électrons, l'acide formique fournit encore des informations intéressantes puisqu'il a été étudié au moins cinq fois. Pour le dimère, la valeur de r(C-O) varie de 1,24 à 1,36 Å, celle de r(C=O) de 1,14 à 1,25 Å ; les erreurs indiquées par les différents expérimentateurs n'excèdent jamais $\pm$ 0,04 Å. Les deux déterminations les plus récentes : *a)* KARLE et BROCKWAY, *J. A. C. S.*, 1944, **66**, 594 ; *b)* SCHOMAKER et O'GORMAN, *ibid.*, 1947, **69**, 2638) donnent pour le monomère r(C-O) 1,42 $\pm$ 0,03 (*a*), 1,368 $\pm$ 0,034 (*b*) ; r(C=O), 1,24 $\pm$ 0,03 ; 1,213 $\pm$ 0,026 (*b*). Par des considérations de constantes de rotation pour les différentes variétés deutérées, il est possible d'obtenir des estimations spectroscopiques pour le monomère : r(C-O) = $1{,}40_8$ Å ; r(C=O) = $1{,}23_8$ Å. Ces valeurs se situent à l'intérieur de la limite d'erreurs des plus récentes données de la diffraction des électrons.

M. Oosterhoff (à M. Davies). — Il y a peut-être là une pure coïncidence.

M. Mansel-Davies (à M. Oosterhoff). — Je suis d'accord avec le Professeur OOSTERHOFF que c'est une pure coïncidence que pour l'acide formique les longueurs de liaisons données par les deux séries de valeurs les plus récentes dont la marge de recouvrement des limites d'erreur est faible, soient en accord avec les données spectroscopiques. La limite d'erreur de ces estimations doit probablement être augmentée.

M. Sutton (à MM. Davies et Oosterhoff). — Le Dr. DAVIES a soulevé un point intéressant en attirant l'attention sur la possibilité de variations significatives des distances interatomiques entre les molécules en phase solide et les molécules en phase gazeuse. Un tel phénomène existe très probablement lorsque les molécules possèdent des champs internes intenses comme cela existe par exemple dans des composés organiques pouvant former des liaisons hydrogènes ou lorsqu'il peut y avoir des interactions entre anneaux aromatiques ; mais il doit surtout exister dans des molécules minérales parce que celles-ci sont souvent soumises à des champs extérieurs intenses et parce que les atomes constituant ces molécules peuvent changer de valence.

En ce qui concerne les remarques du Dr. OOSTERHOFF relatives à la précision, les expérimentateurs travaillant sur la diffraction des électrons en tiennent constamment compte. Ce n'est que récemment qu'une possibilité a apparu d'ajuster quantitativement les courbes expérimentales et théoriques aussi bien du point de vue de l'intensité que du point de vue des positions des maxima et minima ; la question de la meilleure expression possible de l'erreur a été prise en considération par exemple par CRUICHSTAND et VIERVOLL qui se servent de la méthode d'analyse par la transformation de FOURIER. Le problème est compliqué car les meilleures valeurs des paramètres et par conséquent les erreurs dont ils sont entachés, ne sont pas indépendantes mais liées. Il est probable qu'il y aura un constant progrès dans cette matière.

Il semble qu'il n'y ait aucun moyen immédiat pour augmenter la précision. Si seulement il était possible d'empêcher la rotation des molécules, on pourrait alors obtenir des informations d'un ordre différent ; actuellement, on ne peut obtenir les distances qu'en tant que quantités scalaires. Le Professeur G. I. FINCH a fait quelques progrès préliminaires en examinant des molécules adsorbées en couche monomoléculaire ; mais il ne faut pas perdre de vue que de telles molécules sont soumises à des restrictions qui peuvent éventuellement influer sur les distances interatomiques

ÉTUDE DE L'INTENSITÉ DES RAIES DANS LES SPECTRES DE DIFFUSION DE COMBINAISON DE LA LUMIÈRE

par P. P. CHORUIGUINE

L'étude des spectres de vibration moléculaires constitue un vaste domaine de la chimie physique moderne, et offre des méthodes efficaces de recherche sur la constitution des molécules.

Un très grand nombre de travaux ont été consacrés à l'étude de spectres de diffusion de combinaison (spectres RAMAN) de composés organiques ; on a ainsi obtenu les spectres de presque tous les composés importants accessibles à l'expérience. Par dépouillement et le recoupement des résultats expérimentaux, on a comblé de nombreux vides dans nos connaissances sur la constitution des édifices moléculaires complexes.

Tous ces travaux ont été généralement fondés sur la détermination des fréquences de vibrations.

Les données sur l'intensité des raies (ou bandes) de combinaison se sont réduites dans la plupart des cas à l'évaluation visuelle du noircissement des spectrogrammes et n'étaient utilisables que pour des comparaisons qualitatives de raies appartenant à un même spectre.

C'est en 1940 que nous avons établi pour la première fois notre échelle objective des intensités, permettant de comparer les raies de différents composés, et c'est à cette époque que nous avons élaboré une méthode précise pour leurs déterminations ([1]). La création d'une échelle objective posa le problème essentiel de la relation entre les intensités des raies de combinaison et les particularités structurales des molécules.

La mesure des coefficients d'intensité des raies correspondant à certaines vibrations de valence des molécules organiques a montré que l'intensité de ces raies dans les séries de composés homologues, ainsi que chez de nombreuses molécules complexes qui contiennent simultanément divers groupements fonctionnels, gardait une valeur constante ([1], [4]).

Grâce à cette constatation, les données sur les intensités des raies ont pu être efficacement utilisées pour l'identification et le déchiffrement des spectres complexes, opérations qui se heurtent souvent à de grandes difficultés, étant donné la multiplicité des raies.

Dans les molécules à liaisons multiples conjuguées, on observe des anomalies d'intensité notables, accompagnées d'exaltation brusque de certaines raies. Il s'ensuit que l'intensité des raies constitue un critère important permettant de juger de la présence (ou de l'absence) de la conjugaison, ainsi que des écarts de planéité dans les molécules, écarts qui affaiblissent l'effet de la conjugaison.

Dans de nombreux cas de molécules complexes, l'intensité des raies est extrêmement sensible à l'interaction de divers groupes fonctionnels beaucoup plus sensible que ne le sont les fréquences de vibration, les moments dipolaires, les indices de réfractions, le parachor et beaucoup d'autres propriétés. De nombreuses données sur les intensités des raies des composés aromatiques ont été obtenues par M. HARRAND ([6]), A. KHALILOV et P. CHORUIGUINE ([6]), M. FENSKE ([7]), etc.

L'étude de l'intensité des raies offre une aide précieuse dans les recherches spectroscopiques sur la constitution des molécules (détermination de la position des radicaux et des liaisons, configuration spatiale, étude des caractéristiques optiques des liaisons). L'intensité des raies a également une importance capitale pour l'analyse quantitative basée sur les spectres des molécules.

Pour établir notre échelle objective des intensités des raies de diffusion combinatoire, nous avons admis qu'elles étaient proportionnelles à l'intensité de la lumière incidente et au nombre des molécules diffusant la lumière.

Nous avons pris pour unité la centième partie de l'intensité de la raie 313 cm^{-1} de CCl_4 à égalité de concentrations moléculaires par unité de volume, la fréquence de la lumière incidente étant constante. Le coefficient d'intensité différentielle maximum présente plus d'intérêt pour les études analytiques, tandis que le coefficient d'intensité intégrale maximum est plus important pour les études de la constitution. Les relations entre l'intensité observée au niveau du maximum, la largeur de la fente du spectrographe ainsi que la largeur de la raie excitatrice ont été examinées par nous dans un travail antérieur ([1]).

Les mesures des coefficients d'intensité par la méthode simplifiée se font avec une précision de $\pm$ 20 à 30 %, les mesures par la photométrie photographique à $\pm$ 10 % près environ, celles par la méthode photoélectrique à environ $\pm$ 2 à 3 % de la valeur mesurée.

Dans le présent travail, nous utilisons les données numériques obtenues par la méthode approchée (en cherchant la concentration du soluté pour laquelle l'intensité de la raie étudiée est égale à celle de la raie étalon du solvant).

L'étude des intensités des raies caractéristiques des vibrations de valence dans les séries des composés homologues a montré que les coefficients d'intensité des raies homonymes (par exemple de raies C = N, C = C, NO_2) appartenant aux différents termes d'une série sont approximativement égaux. Ce fait est dû à la constance approximative des propriétés optiques et mécaniques des liaisons interatomiques. Une telle constance approximative s'observe aussi chez de nombreux dérivés. Cependant, lorsque les molécules complexes comprennent divers groupes polaires, on observe assez fréquemment des déviations de cette règle, ces propriétés variant sous l'effet des interactions de groupements atomiques. De pareils écarts ou anomalies peuvent d'ailleurs être utilisés pour l'étude de ces interactions.

On sait que la conjugaison des liaisons multiples réduit faiblement la fréquence de la vibration de valence ; ce fait va de pair avec une exaltation très nette de l'intensité de la raie Raman. Ainsi, dans les monooléfines, l'intensité de la raie C = C est égale à environ 30 unités, dans le butadiène — à environ 300, dans un triène (allo-ocymène) à près de 3.000 unités. On constàte de fortes intensités aussi bien dans le cas de la configuration « trans » des liaisons doubles conjuguées que pour la configuration « cis » (dans le cycle). Il s'ensuit que les intensités permettent de constater la présence de liaisons conjuguées avec plus de certitude que les réfractions moléculaires.

On observe de très fortes intensités de raies des liaisons doubles et triples dans les cas où ces liaisons sont conjuguées avec le noyau benzénique (exemples : benzonitrile, acétophénone, nitrobenzène, styrène, etc) En comparaison avec les composés analogues de la série grasse, les intensités sont ici accrues de plusieurs dizaines de fois. On sait que l'on observe également chez ces composés des anomalies de l'indice de réfraction et de moments dipolaires. Il est cependant probable qu'aucune propriété ne subit, du fait de la conjugaison, de variations aussi brusques que l'intensité des raies de diffusion combinatoire.

On sait que, dans les molécules des composés non saturés, les interactions des groupements et des liaisons chimiques se manifestent même dans les cas où ces groupements sont relativement éloignés les uns des autres. On pourrait citer comme exemple les dérivés para du benzène dont les moments dipolaires et les réfractions s'écartent notablement de la loi d'additivité. L'introduction dans les molécules des dérivés monosubstitués du benzène d'un deuxième groupement substitué en position para, influe sensiblement sur les fréquences propres du premier substituant. La variation des fréquences n'est pas due ici à la constante de force moyenne de liaison, ni à la masse du second substituant, mais au degré d'électro-négativité de ce dernier. Ces variations de fréquences ne sont pas considérables (elles se montent à quelques pour cent), mais les intensités des raies présentent des variations très nettes. Le tableau I contient les données sur la vibration symétrique de valence du groupe NO_2 et sur la fréquence du groupe CO (Δ ω) lorsque les substituants sont introduits en position para, respectivement dans les molécules du nitrobenzène et du benzoate d'éthyle (les fréquences du groupe NO_2 ont été mesurées à $\pm$ 1 cm^{-1} près, sauf deux cas, dans les solutions dans du benzène ; la fréquence de NO_2 du nitrobenzène en solution dans le benzène est égale à : 1.348 cm^{-1} ; la fréquence de CO a été tirée de la bibliographie). Nous donnons dans la colonne 4 les valeurs des coefficients d'intensité de la raie du groupe NO_2 (I_{NO_2}), dans la colonne cinq — les écarts entre les valeurs des moments dipolaires de la somme vectorielle des moments correspondant

Tableau I

Les dérivés para du toluène Y —⟨ ⟩— X

X Y	Variations des fréquences		I_{NO_2}	Δ μ	K_B(15 °C)
	NO_2	COOR			
NO_2	+ 9	+ 4	—	—	6
CN	+ 4		—	—	4,5
CHO	0	—	900	0	—
NH_3	+ 4	—	$<$ 1.000	—	—
H	0	0	900	0	—
Cl	— 1	0	1.200	+ 0,2	1,5
Br	+ 3	— 1	1.200	+ 0,2	1,5
CH_3	— 2	— 2	1.300	+ 0,1	0,7
OCH_3.......	— 4	— 8	4.000	+ 0,5	0,5
OH	— 5	— 10	4.000	+ 0,7	0,5
NH_2	— 13	— 22	20.000	+ 0,9	0,3
O	— 65	—	—	—	—

aux monodérivés du benzène et du nitrobenzène ($\Delta\ \mu$ a été tiré de la bibliographie). La dernière colonne comporte les données sur les variations des constantes de dissociation de l'acide benzoïque dues à l'introduction de ces mêmes substituants en position para.

L'introduction en position para des substituants électronégatifs dans la molécule du nitrobenzène provoque une augmentation assez faible de la fréquence du groupe NO_2, dû probablement au fait que les deux groupes s'opposent mutuellement dans leurs interactions avec le noyau benzénique. Les groupes électropositifs (OH, NH_2, etc.) par contre, abaissent les fréquences ; cet abaissement doit être attribué à un relâchement des liaisons N-O qui peut atteindre quelques pour cent. Comme le montre le tableau, l'intensité de la raie dans ce cas augmente très fortement. La grande sensibilité de l'intensité même aux faibles interactions des groupes substituants se manifeste sur l'exemple du *p*-nitrotoluène. Le groupe méthyle est suffisamment « inerte » et son influence sur la fréquence du groupe NO_2 est très faible. Elle aurait pu même rester inaperçue étant donné la précision de mesures habituelle des fréquences de vibrations en spectroscopie ; cependant, l'intensité de la raie augmente de 50 % indiquant par là même un effet d'interaction des substituants. L'introduction d'un groupe amine fortement électropositif renforce la raie du groupe NO_2 jusqu'à 20.000 unités. On pourrait relier les propriétés électropositives du groupe amine à la tendance de l'azote de passer à l'état tétravalent. Lors de la formation d'hydrochlorure de *p*-nitroaniline, l'atome d'azote passe justement à l'état tétravalent et ne tend plus à céder un électron ; à la place du groupe NH_2, nous obtenons le groupe $\overset{+}{N}H_3$ et c'est pourquoi l'interaction indiquée avec le groupe NO_2 ne doit plus avoir lieu. Dans le spectre d'hydrochlorure, on est en droit de s'attendre à une augmentation de la fréquence du groupe NO_2 et à une réduction importante de l'intensité jusqu'aux valeurs observées dans le cas du nitrobenzène non substitué.

Les données expérimentales obtenues pour le chlorure de nitroaniline ont confirmé ces prévisions. Cependant, les expériences, exécutées à titre de contrôle, sur la dissolution de *p*-nitrophénol dans l'acide chlorhydrique ont montré l'absence de modifications marquées du spectre par rapport aux solutions dans des solvants neutres.

Quant à la solution alcaline du *p*-nitrophénol qui doit contenir des ions de nitrophénolate, on y a observé d'autres particularités intéressantes : la fréquence du groupe NO_2 s'est trouvée très fortement réduite (de plus de 60 cm^{-1}), alors que l'intensité de la raie a été au contraire très notablement accrue. Ainsi, parmi les substituants électropositifs, l'oxygène dans l'anion $O\text{-}C_6H_4\text{-}NO_2$ occupe une place particulière. L'abaissement des fréquences témoigne ici d'un relâchement sensible des liaisons N-O, fait que l'on peut attribuer à une délocalisation notable de la charge négative.

Les faits que nous venons de citer montrent l'erreur que l'on commet en tendant à ramener toutes les interactions des substituants électronégatifs et électropositifs dans les dérivés du benzène à un effet d'actions intermoléculaires. Ces actions s'observent effectivement, mais elles sont loin d'être la cause unique ou du moins essentielle des variations des spectres de vibration.

L'interaction des liaisons π du noyau benzénique et du substituant ainsi que les particularités afférentes à l'état des liaisons chimiques et des niveaux électroniques doivent se manifester avec le plus d'éclat dans le cas des liaisons coplanaires. Les déviations de la coplanéité se répercutent sur les fréquences de vibration, sur la grandeur du moment dipolaire, sur la structure du spectre d'absorption et sur l'intensité des raies correspondantes de combinaison.

L'introduction de substituants en position ortho dans la molécule du nitrobenzène fait sortir probablement le groupe NO_2 du plan du noyau benzénique, perturbe son interaction avec le noyau et modifie ses propriétés qui se rapprochent alors plutôt de celles du groupe NO_2 des dérivés nitrés aliphatiques. C'est ainsi que le moment dipolaire de nitromésithylène :

est inférieur de 0,3 unités Debye à celui de nitrobenzène ; l'incrément spécifique du moment dipolaire caractéristique des composés nitrés aromatiques est donc exprimé ici beaucoup plus faiblement.

Dans les spectres d'absorption de composés analogues, on observe également quelques particularités. C'est ainsi qu'à la place de la raie intense à 2.500 Å du nitrobenzène, on n'observe dans le spectre du nitromésithylène qu'une absorption de faible intensité.

Les fréquences de vibrations chez les composés analogues ne varient que très peu ; la fréquence du groupe NO_2 dans le nitromésithylène dépasse de 17 cm^{-1} celle du nitrobenzène et occupe ainsi une place intermédiaire entre les fréquences du nitrobenzène (1348) et du nitrométhane (1388).

Il est difficile d'utiliser dans ces cas les variations de fréquences pour juger jusqu'à quel point varie l'état des liaisons N-O, car ces variations sont relativement faibles et il est extrêmement difficile de tenir compte dans le cas de molécules aussi complexes de tous les facteurs pouvant influer sur la fréquence. Cependant, la constatation qualitative que les fréquences sont proches de celles observées chez les dérivés aliphatiques, correspond, probablement, au caractère réel des variations des constantes de force.

L'intensité des raies de combinaison est beaucoup plus sensible aux écarts de coplanéité que les autres paramètres. Ainsi, les mesures ont montré que par introduction dans la molécule du nitrobenzène d'un groupe méthyle en position ortho, la fréquence de vibration ne change que de 1 cm^{-1} (variation inférieure aux erreurs d'expérience dans le cas des mesures habituelles et qui ne se prête pas d'ailleurs à l'interprétation) ; les variations du moment dipolaire sont voisines, elles aussi, de l'erreur expérimentale possible ; par contre, l'intensité de la raie de combinaison varie de près de deux fois.

Le tableau II contient les fréquences des raies de la vibration de valence symétrique du groupe NO_2 relatives aux solutions étendues dans le benzène (ω), les différences entre ces fréquences et la fréquence de la raie du nitrobenzène (Δ ω), les coefficients d'intensité (I_{NO_2}) ainsi que les moments dipolaires des molécules (μ) et leurs écarts avec la somme vectorielle des moments relatifs aux monodérivés de benzène (Δ μ d'après la bibliographie). Ces données montrent que chez les dérivés ortho, les grandeurs considérées se rapprochent d'une manière plus ou moins marquée des valeurs qui sont caractéristiques pour les dérivés nitrés des composés aliphatiques.

TABLEAU II

Désignation du composé	ω	Δω	I_{NO_2}	μ	Δμ
Nitropropane	1.382	+ 34	40	3,5	0
2,6-dichloronitrobenzène	1.367	+ 19	70	—	—
Nitromésithylène	1.365	+ 17	250	3,9	+ 0,4
o-chloronitrobenzène	1.354	+ 6	300	4,6	+ 0,1
o-nitroanisol	1.354	+ 6	600	—	—
o-nitrotoluène	1.349,5	+ 1	500	3,7	+ 0,6
Nitrobenzène	1.348,3	0	900	4,2	+ 0,7
o-nitrophénol	1.322	— 26	2.000	—	—

Parmi les différents substituants introduits en position ortho, le groupe hydroxyle occupe une place à part. C'est ainsi que les intensités de la raie du groupe carbonyle de l'orthooxyméthylbenzoate et de la raie du groupe NO_2 dans l'orthonitrophénol, loin de diminuer, sont au contraire relevées, comme on l'observe du reste en introduisant en position para ces groupes électropositifs. Tout cela donne des raisons de croire que dans ce cas on ne s'écarte pas notablement de la coplanéité. Il est probable que la formation d'une liaison hydrogène entre les groupes OH et NO_2 (ou CO) favorise chez les molécules une structure plane. Le fait même de la formation d'une liaison hydrogène ne doit pas entraîner une augmentation d'intensité. Il doit causer plutôt un effet contraire. L'intensité accrue de la raie NO_2 est probablement due ici à l'interaction du groupe électropositif OH avec le groupe NO_2 par l'intermédiaire du noyau benzénique qui n'est point perturbé par des facteurs stériques. Cette interaction doit être aussi l'une des causes de l'abaissement de la fréquence de vibration de NO_2.

La connaissance des intensités des raies de vibrations caractéristiques et de leur relation avec les particularités de la constitution peut être utilisée dans l'étude des molécules de structure inconnue et pour l'établissement de leur constitution. On peut ainsi trancher, par exemple, la question de la présence dans la molécule de liaisons conjuguées multiples.

Examinons quelques cas particuliers.

On a envisagé quatre formules développées d'un produit d'addition du butadiène et du nitrobenzène. L'une de ces formules ne comportait pas de liaisons doubles, une autre comprenait deux liaisons doubles conjuguées, une troisième contenait un atome d'azote trivalent attaché au noyau benzénique, une quatrième un atome d'azote tétravalent, On a trouvé dans le spectre une raie à 1.655 cm^{-1} avec un coefficient d'intensité voisin de 30 unités. Ces données ont permis d'éliminer les deux premières formules. On a départagé les formules restantes d'après les données sur l'intensité de la raie du noyau benzénique $\sim$1.600 cm^{-1} qui atteignait 200 unités. Une intensité aussi élevée témoigne d'une forte interaction entre l'atome d'azote et le noyau, interaction qui a lieu dans le cas de l'azote trivalent. Les données ainsi obtenues ont confirmé l'hypothèse d'une structure du type de la dihydroorthooxazine ([8]).

L'attribution de raies RAMAN situées au voisinage d'autres raies se heurte souvent à de grandes difficultés. La valeur de l'intensité constitue dans ces cas un critère important. Ainsi, si l'on tient compte de ce que les coefficients d'intensité relatifs aux raies de vibrations caractéristiques gardent une valeur constante dans les séries de composés homologues, on obtient un moyen pour identifier les raies et analyser les spectres. Dans les cas où cette constance n'est point observée, on peut parfois, en partant des données sur la constitution, évaluer la

valeur probable de l'intensité et l'utiliser pour l'analyse.

Considérons quelques exemples :

En étudiant le spectre de l'ester allylique de l'acide acrylique, on a trouvé dans la région caractéristique des liaisons doubles C = C deux raies 1637 et 1648. La première a une intensité élevée (45 unités) et doit être attribuée à la liaison conjuguée C = C. La seconde possède l'intensité normale d'une liaison double isolée et non conjuguée C = C.

Dans le spectre de *p*-bromonitrobenzène, on a trouvé deux raies d'égales intensités, voisines des fréquences du groupe NO_2. Wittek [9] n'a attribué au groupe NO_2 qu'une seule de ces raies et, après avoir conclu que l'introduction de brome abaissait la fréquence du groupe NO_2 de 13 cm^{-1}, classa le brome parmi les substituants qui réduisent fortement la fréquence, tels que le groupe électropositif OCH_3. Ces données ont servi par la suite à justifier des allégations sur le rôle de la grande polarisabilité des atomes d'halogènes. Or, la détermination des coefficients d'intensité a montré que l'intensité totale des deux raies était voisine de la valeur observée pour la raie du *p*-chloronitrobenzène qui, à son tour, diffère peu de l'intensité de la raie du nitrobenzène. On voit donc que l'attribution des deux raies comme composantes dédoublée du groupe NO_2 peut être considérée comme vraisemblable, alors que les conclusions sur l'abaissement notable de la fréquence du groupe NO_2 sont dénuées de fondement.

La mesure des intensités peut encore aider à analyser les spectrogrammes et à faciliter l'attribution des raies observées avec les différentes raies excitatrices du mercure, notamment dans les cas où il y a superposition partielle des spectres excités par les différentes raies de mercure.

La possibilité d'évaluer d'une manière précise et reproductible l'intensité des raies de diffusion combinatoire à l'aide d'une échelle objective et unique, ainsi que l'existence chez de nombreux corps de relations linéaires entre l'intensité de leurs raies et leurs concentrations, sont autant de facteurs qui facilitent grandement l'analyse quantitative des mélanges complexes et permettent de déterminer leur composition sans avoir recours à des constituants purs. Pour cela, il suffit en effet de tirer de la bibliographie les données sur les coefficients d'intensité des raies relatifs à des corps purs.

L'étude des données existantes pouvait inciter à croire que, dans le visible, les intensités des raies de combinaison devaient varier approximativement comme un multiple de γ^4. L'examen de cette question montre qu'en réalité l'intensité croît beaucoup plus rapidement.

Ainsi, l'expérience prouve que l'intensité de la raie NO_2 dans les dérivés nitrés aliphatiques augmente environ deux fois plus vite. Lorsque les molécules comportent des liaisons multiples conjuguées — l'augmentation devient encore plus marquée. Le même effet doit s'observer (quoique dans un degré moindre) pour les raies des vibrations de valence des liaisons simples.

Bien que l'expression de l'intensité contienne un facteur approximativement proportionnel à γ^4, elle contient encore les dérivées de la polarisabilité prises le long de la coordonnée normale du noyau α. Lors de l'accroissement de ν, ces dérivées croissent aussi et entraînent de cette façon une augmentation plus rapide de l'intensité.

Pour étudier la relation entre α et ν et établir une correspondance entre l'intensité des raies Raman et le caractère des niveaux de l'excitation électronique, on peut tenter d'utiliser la théorie semi-classique de la diffusion de combinatoire de la lumière, fondée sur la représentation classique du mouvement des noyaux et l'expression quantique de la polarisabilité de l'enveloppe électronique. On trouve alors pour la composante de la dérivée de la polarisabilité l'expression suivante :

$$\alpha'_x = \frac{1}{h} \sum_e [Ve\ (M_{xoe}|^2)' + |\ M_{xoe}|^2\ V'e] \quad (1)$$

où $V_e = \frac{2\nu_e}{\nu_e^2 - \nu^2}$; M_{xoe} l'élément de matrice du moment dipolaire relatif à la transition électronique $0 \rightarrow e$ (X : indice de la composante cartésienne). Les dérivées suivant la composante normale du noyau sont marquées par le signe « prime ».

L'expression qui vient d'être citée montre que les différents niveaux d'excitation électronique peuvent présenter pour les différentes raies de combinaison une importance relative inégale ; l'efficacité d'un niveau électronique donné doit dépendre de la proximité de ce niveau, de la probabilité de transition sur ce niveau et du caractère de ce dernier (avant tout de la valeur de $\frac{\partial \nu_e}{\partial Q_n}$, dérivée de la fréquence de transition électronique suivant la coordonnée normale du noyau qui dépend du degré de variation de la distance d'équilibre entre les noyaux en cours d'excitation électronique). Il s'ensuit qu'on est ainsi en mesure d'observer la relation entre l'intensité des raies Raman et l'intensité de la bande d'absorption.

Lorsqu'on se sert des notions de la théorie des quanta, il faut tenir compte du rôle des sous-niveaux vibratoires des niveaux de l'excitation électronique. L'étude approchée conduit à la conclusion suivante : la possibilité de la diffusion de combinatoire de la

lumière découle 1) d'une plus grande proximité des sous-niveaux vibratoires inférieurs appartenant aux niveaux d'excitation électronique et 2) de la relation entre les fonctions électroniques propres de ces niveaux de l'état vibratoire (sous-niveau) ([10]).

Dans les molécules à système allongé de liaisons multiples conjuguées, l'intensité des raies de vibrations de valence est exaltée principalement aux dépens de la grande valeur de la dérivée de la polarisabilité α'_x prise le long du système des liaisons. Par suite, le tenseur de la diffusion est sensiblement anisotrope, tandis que le degré de dépolarisation des raies correspondantes est élevé et s'approche de la valeur limite 0,5 ([10]).

La variation rapide de l'intensité avec ($\nu_e - \nu$) a permis de supposer qu'avec une décroissance continue de ($\nu_e - \nu$,) les pertes par absorption de lumière pourraient être notablement compensées grâce à un accroissement ultérieur du coefficient d'intensité de la raie de combinaison et que si la fluorescence restait modérée, on pourrait pratiquement observer encore le spectre de combinaison. Nous avons donc cherché à obtenir des spectres de diffusion combinatoire émis par des corps colorés en excitant ces spectres par la raie bleue du mercure (4.358 Å). Finalement, nous avons réussi à trouver les conditions expérimentales qui nous ont permis d'obtenir, pour la première fois, des spectres RAMAN excités dans la région des bandes d'absorption (II).

Le tableau III contient les résultats de mesure des fréquences de vibration (ω), ainsi que des coefficients d'intensité intégrale (I_{NO_2}) pour une raie de vibration de valence symétrique de NO_2. Ces résultats se rapportent à des spectres de diffusion combinatoire relatifs à des solutions d'une série de dérivés para du nitrobenzène. Les coefficients d'intensité ont été déterminés par la méthode approchée (cf. plus haut). Le spectre a été excité par la raie bleue du mercure $\nu = 22.938$ cm^{-1} (à l'exception de deux cas, où l'on a utilisé la raie violette du mercure $\nu = 24.705$ cm^{-1}). Ces spectres ont été obtenus sur un spectrographe à trois prismes, à dispersion moyenne ; la largeur de la fente correspondait à 20 cm^{-1}.

Outre la série des dérivés nitrés aromatiques, on a introduit dans le tableau le nitropropane. L'intensité des diverses raies de dispersion combinatoire du nitropropane (comme pour d'autres dérivés aliphatiques nitrés que nous avons étudiés) varie de 1 à 40 unités, la raie du groupe NO_2 étant la plus forte.

La colonne 5 du tableau III contient les fréquences observées du maximum de la bande voisine du spectre d'absorption relatif au corps dissous dans un solvant convenable. La colonne 6 donne les valeurs arrondies des différences entre les fréquences ν_e et les fréquences ν qui excitaient le spectre de diffusion combinatoire (ν = 22.938 ou 24.705 cm^{-1}). La

TABLEAU III

Formule développée du corps	Solvant	cm^{-1}	$^1NO_2$	1re bande d'absorption	cm^{-1}	
1	2	3	4	5	6	7
$CH_3.CH_2.CH_2.NO_2$	Benzène	1380	40	—	—	—
⬡— NO_2	Benzène	1.348	900	~ 38.000	~ 15.000	—
	Cyclohexane	1.346	1.100	38.000	15.000	0,04
CH_3—⬡— NO_2	Benzène	1.346	1.200	~ 36.500	~ 13.500	0,06
	Métanol	1.348	1.900	36.400	13.500	0,07
HO —⬡— NO_2	Benzène	1.344	4.000	33.200	10.000	0,08
NH_2 —⬡— NO_2	Benzène	1.335	20.000	29.000	6.000	5
	Benzène	1.319	170.000	26.000	3.000	80
$(CH_3)_2N$ —⬡— NO_2	Métanol	1.307	1.300.000	25.700	2.700	5.000
	Cyclohexane	1.330	70.000	27.600	4.600	5
$(C_2H_5)_2N$—⬡— NO_2	Benzène	1.318	300.000	25.700	2.700	170
	Métanol	1.307	2.000.000	25.000	2.000	8.000
	Métanol	1.307	~ 4.000.000	25.000	300	20.000
K $\bar{O}$ —⬡— NO_3	Eau+ mét.	1.285	~ 1.000.000	24.850	150	19.000

colonne 7 indique les valeurs ε_2 des coefficients molaires (décimaux) d'absorption de la lumière dans la région de la fréquence ν. Les mesures des spectres d'absorption ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre photoélectrique Beckman.

La première bande du spectre d'absorption dans la série des dérivés nitrés étudiés se rapproche du visible et augmente graduellement d'intensité, à mesure que croît l'électropositivité des substituants (le spectre gardant un caractère invariable).

La deuxième bande d'absorption est située notablement plus loin que la première. Elle est beaucoup plus faible que celle-ci ; il est donc peu probable qu'elle puisse exercer une influence marquée sur les raies du spectre de diffusion combinatoire. Aussi, dans le tableau ne citons-nous pas de données sur les bandes de ce type. La figure 1 représente la courbe du spectre d'absorption de la solution aqueuse du *p*-nitrophénolate (fig. 1).

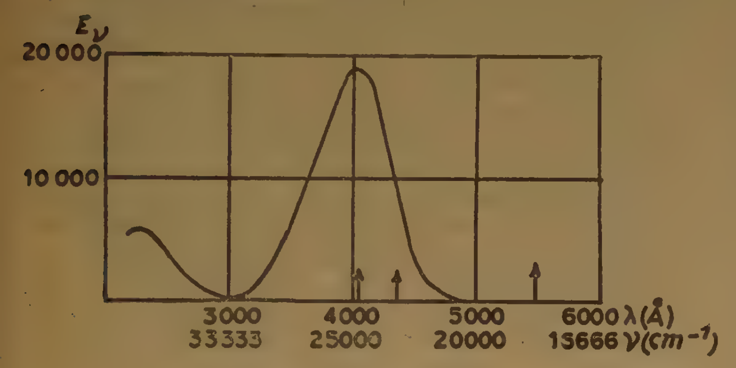


Fig. 1.

Les positions des trois raies de mercure qui ont été utilisées au cours des différentes expériences pour l'excitation des spectres de diffusion combinatoire sont marquées par des flèches.

Ce tableau montre, à mesure qu'on s'approche de la première bande d'absorption, une augmentation rapide de l'intensité de la raie du groupe NO_2 pour plusieurs dérivés para du nitrobenzène. Déjà pour la nitroaniline, la fréquence d'excitation (ν = 22.938 cm^{-1}) tombait dans un domaine d'absorption notable de la lumière. Pour les nitrodialcoylanilines, l'absorption dans la région de 22.938 cm^{-1} est très forte (la valeur du coefficient d'absorption moléculaire y dépassant 1.000) et la fréquence ν se trouve au milieu de la bande d'absorption. Aussi dispose-t-on dans ce cas des conditions propices à la résonance entre l'onde lumineuse et l'oscillateur moléculaire. Les coefficients d'intensité des raies de combinaison sont ici extraordinairement élevés. Cette circonstance a permis d'observer le spectre de diffusion combinatoire pour des concentrations extraordinairement faibles de l'ordre de quelques dix millièmes pour cent.

Certains des composés ont été étudiés dans différents solvants. L'influence du solvant sur la position de la bande d'absorption explique dans une large mesure les différences trouvées ici entre les valeurs des coefficients d'intensité des raies de diffusion combinatoire (il faut tenir compte encore de l'influence exercée par la variation de la forme du contour de la bande d'absorption). La proximité de la bande d'absorption est l'une des causes de la sensibilité particulièrement élevée de l'intensité des raies de la nitrodiéthylaniline à l'influence des solvants.

Si l'on tient compte des valeurs de ν_e et des coefficients intégraux d'absorption de la première bande des spectres d'absorption (sans tenir compte des autres différences), on voit que les rapports calculés des intensités des raies de diffusion combinatoire, par exemple du nitrophénol et du nitrobenzène, seront, d'après le premier terme de l'équation citée, inférieurs, et d'après le second terme, supérieurs aux valeurs réelles. Il est incontestable que le rapprochement de ν et de ν_e constitue ici la principale cause de l'exaltation de l'intensité.

La diffusion combinatoire dans la région de résonance diffère notablement de la diffusion combinatoire ordinaire par son intensité qui est des centaines et des milliers de fois plus forte, et par le caractère tout différent de la relation entre l'intensité et la fréquence d'excitation. Parmi les raies possibles, on ne doit d'ailleurs observer que celles dont l'intensité dépend sensiblement du niveau électronique donné. A ce point de vue, un rôle important revient à la variation des valeurs d'équilibre des coordonnées nucléaires normales pour une excitation électronique donnée (*). Il découle de tout ce que nous venons d'énoncer que la diffusion combinatoire de la lumière observée au voisinage d'une bande d'absorption peut être considérée comme un phénomène physique particulier que l'on pourrait appeler « diffusion de combinatoire résonantielle de la lumière ». Il faut noter que la demi-largeur des raies de combinaison ne dépasse pas, dans ce cas, les valeurs normales (ordre de grandeur : quelques cm^{-1}).

En ce qui concerne la possibilité de passage de la diffusion combinatoire, à la fluorescence résonantielle (lorsqu'on s'approche des conditions de résonance) il est probable que cette dernière puisse avoir lieu

(*) En effet, lorsqu'on excite le spectre du *p*-nitrophénolate dans la région de la première bande d'absorption, on n'observe que trois raies de 855, 1.115 et 1.285 cm^{-1}. Les raies avec ces fréquences existent dans les spectres du nitrobenzène et de tous ses dérivés para ; deux d'entre elles sont, sans conteste, directement liées au groupe NO_2

dans les gaz à molécules simples. On sait que la fluorescence résonantielle n'a été observée que dans les gaz raréfiés (la durée de vie de l'état excité est, dans ce cas, particulièrement élevée). D'ailleurs, la plupart des corps en solution ne donnent pas de fluorescence marquée aux températures ordinaires. C'est cette circonstance qui a favorisé l'observation des spectres de combinaison dans la région d'absorption de la lumière. En effet, le rendement quantique de la fluorescence peut atteindre des valeurs proches de l'unité ; calculé (d'une façon purement conventionnelle) par la même méthode, le « rendement quantique » pour la diffusion combinatoire atteint une valeur voisine de 10^{-7} (en dehors de la bande d'absorption, le rendement quantique de la fluorescence tombe rapidement tandis que pour la diffusion combinatoire, on observe le phénomène inverse). Si donc la fluorescence avait une intensité considérable, elle aurait facilement masqué la diffusion combinatoire qui est un phénomène moins intense.

L'absence de fluorescence notable indique l'extrême brièveté de la durée de vie moyenne des molécules excitées. Dans ce cas, les composantes de la structure vibratoire et la bande d'absorption dans sa totalité doivent être élargies. Ces faits ont une importance capitale pour la diffusion moléculaire de la lumière dans la région d'une bande d'absorption.

BIBLIOGRAPHIE

(1) P. P. Choruiguine.—*Journal Fizitcheskoi Khimii* (Journal de chimie physique) (1941), **15**, 1075. *Ouspékhi Kkimii* (Les Progrès de la Chimie) (1950), **19**, 419 (en russe).
(2) M. V. Wolkenstein. — *Journal Fizitcheskoi Khimii* (1943), **17**, 62 (en russe).
(3) P. A. Bajouline et Kh. E. Stérine. — *Izvestia Akadémii Naouk S.S.S.R.* (Bulletin de l'Académie des Sciences de l'U. R. S. S.), série physique (1947), **11**, 456 (en russe).
(4) P. A. Akichine et V. N. Tatevski. — *Doklady Akadémii Naouk S.S.S.R.* (Comptes rendus de l'Académie des Sciences de l'U. R. S. S.) (1951), **76**, 527 (en russe).
(5) M. Harrand. — *Thèse*. Paris, 1952.
(6) A. Kh. Khalilov et P. P. Choruiguine. — *Doklady Akadémii Naouk S.S.S.R.* (1951), **78**, 87, 1177 (en russe).
(7) M. R. Fenske, W. G. Braun et coll. — *Analyt. Chem.* (1947), **19**, 700.
(8) A. I. Finkelstein et B. A. Arbouzov. — *Journal Fizitcheskoi Khimii* (1950), **24**, 802 (en russe).
(9) H. Wittek. — *Z. f. Phys. Chemie. Abt. B.* (1942), **52**, 320.
(10) P. P. Choruiguine. — *Journal Fizitcheskoi Khimii* (1951), **25**, 341 ; *Doklady Akademii Naouk S.S.S.R.* (1951), **78**, 469 (en russe).
(11) P. P. Choruiguine. — *Doklady Akadémii Naouk S.S.S.R.* (1952), **87**, 201 (en russe).

DISCUSSION

M. Lecomte. — 1) On rappelle la nécessité de travailler, dans tout l'infrarouge, avec le même pouvoir de résolution, 2 à 3 cm^{-1}, ce qui nécessite, dans le proche infrarouge, l'utilisation de spectrographes à réseau. Si l'on ne prend pas cette précaution, les bandes ne sont pas résolues en leurs composantes, et l'on aboutit, en particulier pour les intensités, à des conclusions erronées. Pour les harmoniques successifs CH, on avait d'abord pensé qu'ils possédaient une structure variable : le recours à une dispersion suffisante a montré qu'il n'en était rien. Il peut aussi exister une superposition de bandes harmoniques et de bandes de combinaison, en raison de la proximité des vibrations CH dans le spectre : il faut absolument pouvoir séparer ces bandes pour exécuter des mesures d'intensité valables.

2) En ce qui concerne le benzène, en particulier, certains auteurs ont pensé que la symétrie D_{6h} de la molécule à l'état de vapeur était perturbée à l'état liquide, ce qui levait les interdictions dans l'activité des vibrations. Ainsi, tous les harmoniques pairs qui seraient interdits avec la symétrie D_{6h} pourraient apparaître. En réalité, on trouve, à l'état liquide, des bandes aux positions 2 ν, 3 ν, 4 ν... correspondant, dans le proche infrarouge, aux oscillateurs CH. La considération des intensités et des largeurs des bandes indique que les bandes aux positions 2 ν, 4 ν... pouvaient également être expliquées par des combinaisons et qu'il n'est pas nécessaire d'admettre automatiquement l'existence de molécules de benzène déformées à l'état liquide (tout en n'excluant pas la possibilité de cette hypothèse).

M. Mansel Davies. — Le Professeur Mecke a attiré l'attention sur la largeur des bandes d'absorption dans le iodure méthylique liquide et il a indiqué que des contributions de rotation moléculaire dans la phase condensée en sont la cause. L'ai-je bien compris en supposant qu'il considère ce cas comme une exception, à rapprocher peut-être de celui de l'iodure d'hydrogène solide ? Les contours des bandes de vibration, en général relativement nets à l'état liquide, peuvent être interprétés comme une absorption de résonance à une seule fréquence élargie par des collisions (Van Vleck et Weisskopf).

M. Belov. — Je voudrais remarquer que lorsqu'on se réfère à une structure déterminée par la diffraction des rayons X, on ne se réfère pas à une photographie. Toute détermination de structures par rayons X est d'abord une *investigation* dont le résultat peut comporter une erreur $\pm\ \Delta$, qui, pour les angles de valence des atomes légers, est d'autant plus grande que les atomes voisins sont plus lourds ; par conséquent, dans les picrates contenant de l'iode, l'angle N<(O, O) ne peut être déterminé qu'avec une incertitude de $\pm$ 10° et il est donc difficile de distinguer entre des angles de 120° et 127°.

M. Choruiguine. — L'échelle objective des intensités de raies Raman que nous avions élaborée nous a permis de comparer les intensités de raies de différents composés. L'expérience a montré que le coefficient d'intensité de raies, correspondant aux vibrations de valence de liaison chimique déterminée, est à peu près constant dans une série homologue. En présence de conjugaison, on observe une augmentation importante des intensités des raies caractéristiques des liaisons doubles et triples. Ceci est relié d'une part, au fait du déplacement vers la raie excitatrice et du renforcement des bandes d'absorption dans les domaines visible et ultra-violet, d'autre part au changement du caractère des niveaux d'excitation électronique. Dans ces cas, l'intensité des raies Raman est très sensible aux petites modifications de la structure moléculaire. D'après l'intensité, on a des indications sur toute une série de caractéristiques structurales des molécules.

Les essais d'excitation de spectres RAMAN par des raies situées à l'intérieur de la bande d'absorption du composé ont été couronnés de succès. Nous avons réussi à obtenir des spectres RAMAN dans le domaine de résonance. Les coefficients d'intensité des raies RAMAN sont dans ce cas extrêmement élevés.

M. Linnett. — Je voudrais demander quels solvants a utilisé Dr. CHORUIGUINE.

M. Romanet. — Je désirerais demander à M. le Professeur CHORUIGUINE comment est caractérisée son échelle absolue d'intensité des raies RAMAN.

M. Lütke. — 1) L'étude des composés nitrés dans l'infrarouge confirme les résultats obtenus par Dr. CHORUIGUINE pour le spectre RAMAN. 2) Nous avons trouvé que le rapport des intensités des raies 1350 symétrique et 1525 antisymétrique était inférieur à 1 pour les composés nitrés aliphatiques et supérieur à 1 pour les composés nitrés cycliques (exception : [cycle]— NO_2 avec X), ce qui nous a conduit à admettre l'influence combinée de vibrations de torsion et de l'effet stérique. 3) Lorsque la température augmente, on observe :

Nitrobenzène	à l'état de vapeur	1341 →	1525
Composés nitrés aliphatiques	« «	1360 →	1540

M. Mathieu. — Lorsque la fréquence ν de la radiation qui excite le rayonnement de RAMAN devient voisine d'une fréquence propre ν_0 d'absorption électronique de la substance étudiée, on doit encore s'attendre à observer un spectre RAMAN, outre un spectre de fluorescence éventuel. Mais la théorie ordinaire de l'effet RAMAN, dans laquelle on regarde l'amplitude du moment électronique induit comme modulée par les vibrations nucléaires de fréquence ν_v, n'est plus valable : elle ne s'applique, comme l'a indiqué expressément PLACZEK, que si $\nu_0 - \nu \gg \nu_v$. Lorsque la différence $\nu_0 - \nu$ devient petite, il faut recourir à la théorie générale, plus compliquée, établie par PLACZEK (*Handbuch der Radiologie*, 1934, **6**, paragr. 5, 7 et 25) et qui ne semble pas avoir été soumise encore au contrôle de l'expérience.

M. Orr. — L'intensité de la bande située à environ 960 cm^{-1} a été mesurée pour une série de stilbènes.

$$C_6H_5-CH=CH-C_6H_5$$

Cette bande est due aux vibrations des atomes d'hydrogène éthyléniques ; ces vibrations sont en phase et s'effectuent en dehors du plan. Les intensités ont été mesurées par la surface de la bande et sont les suivantes

4-diméthylamino-stilbène	84,2
4-méthyl stilbène	84,8
44-diméthyl stilbène	86,2
2-méthyl-4-diméthyl-amino-stilbène	82,3
2-isopropyl-4-diméthyl-amino-stilbène	65
2-2-diméthyl-4-diméthyl-amino-stilbène	61
2-6-diméthyl-4-diméthyl-amino-stilbène	51

La diminution d'intensité s'interprête par un effet stérique entre les groupes substitués dans les positions ortho et les atomes d'hydrogène éthyléniques ; ceci entraîne que le stilbène substitué n'est plus plan comme le stilbène non substitué. Les résultats d'une telle interprétation sont en accord avec les données des modèles moléculaires et les mesures de spectres ultraviolets.

M. Bergmann — J'aimerais donner un exemple de la façon dont la spectroscopie infrarouge peut être employée pour des déterminations de détails de structure. Nous avons trouvé [1] que tous les corps hétérocycliques pentagonaux de la formule générale :

C — C
| |
X Y
\C/

ont, ainsi qu'on peut le prévoir, des spectres analogues, comportant en général un triplet dont les maxima se situent par exemple vers :

X	Y	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}
O	O	1158-1190	1124-1143	1063-1097
O	S	1157-1160	1125-1130	1072-1074
O	NH	1149-1185	1116-1139	1086-1114
NH	NH	1152-1167	1110-1116	1037-1104

Cette constatation a servi à montrer que les composés qui se forment par réaction de β-amino-alcools sur des aldéhydes ou des cétones ne peuvent être ni des bases de SCHIFF ni des oxazolidines :

$CH_2 — CH_2$ (OH, N=C(R)(R')) ; $CH_2 — CH_2$ (O, NH, C(R)(R'))

En effet, les premières présenteraient l'absorption de la double liaison C = N à 1.670 cm^{-1} ou, s'il y a conjugaison, à 1.640 ou jusqu'à 1.618 cm^{-1} ; elles posséderaient en outre la bande de l'hydroxyle libre, car les bases de SCHIFF ne forment pas de liaison hydrogène [2] ; les oxazolidines devraient posséder les trois bandes ci-dessus indiquées.

Ce critère est surtout utile lorsque le produit de condensation a une structure homogène. Cependant, dans certains cas des mélanges se forment ; d'autre part, les formes ouverte et cyclique peuvent présenter des effets de tautomérie qui dépendent également de la concentration. Le produit de réaction de l'acétone et de l'éthanolamine, par exemple, présente une diminution du coefficient d'extinction de la bande C = N de 60 %, lorsque la concentration est réduite de 1,2 à 0,6 mole./l. Dans ces cas, les mesures d'intensité sont pratiquement sans valeur et le spectre infrarouge ne peut donner que des indications qualitatives. Néanmoins, il est possible de tirer des conclusions intéressantes en ce qui concerne l'influence des substituants sur la position de l'équilibre tautomérique et l'aptitude à former des conjugaisons et des hyperconjugaisons des substituants R et R'. Ajoutons encore qu'il est possible d'obtenir, même du point de vue quantitatif, des conclusions satisfaisantes lorsqu'on combine ces résultats avec les données de réfraction moléculaire.

Le fait que la 1,3-diphénylimidazolidine change de structure en fonction de la température paraît être d'un intérêt considérable. On suppose que les deux formes sont des isomères *cis-*

$CH_2 — CH_2$
$C_6H_5 — N$ $N — C_6H_5$
CH_2

trans. A partir de la variation du moment dipolaire de cette substance avec la température, il est possible de calculer [3] que la différence énergétique des deux formes est d'environ 1,5 kcal./mole.

Le Professeur MECKE a montré dans sa conférence que la fréquence C-H du groupement méthine aldéhydique est différente dans la benzaldéhyde et dans l'aldéhyde salicylique. Ceci est dû à un nouveau type de liaison hydrogène :

```
        C = O
          .H
        O — H
```

et analogue aux observations de PINCHAS [4] sur d'autres aldéhydes ortho-substituées dont le substituant est capable de former des liaisons hydrogène (NO_2, Cl, CHO, mais non CH_3).

J'aimerais également parler d'un cas où la spectroscopie infrarouge a résolu facilement un problème [5] que les chimistes ont en vain tenté de résoudre, bien que les substances en question aient été préparées dès 1841 [6] par le chimiste français LAURENT. Il s'agissait de déterminer la structure de l'isatyde $C_{16}H_{12}O_4N_2$ et du sulfisatyde $C_{16}H_{12}O_2N_2S_2$ qui se forment par réduction de l'isatine, en présence d'un excès d'hydrogène sulfuré pour le dernier corps. Deux formules symétriques ont été proposées dans chaque cas :

```
        OH(SH) OH(SH)
          |      |
          C ———— C
          |      |
          C=O O=C
      NH            NH

   CH — O — O — CH          [S-S]
   |            |
   C = O    O = C
 NH            NH
```

L'isatyde est un pinacol ; son spectre ne présente pas la bande du peroxyde, mais l'absorption hydroxylique (3.400 cm^{-1}) qui persiste jusque dans la région C-H, indiquant par là l'existence de groupements hydroxyliques libres et de groupements à liaison hydrogène. D'autre part, le sulfisatyde ne présente pas les bandes SH à 2.450-2.550 cm^{-1} ; il est, par conséquent, un disulfure. Les expériences de chimie organique ont d'ailleurs pu montrer que, contrairement à ce qui se passe avec l'acétone, la demi-réduction des thio-cétones attaque l'atome de carbone et conduit à des disulfures et il est probablement permis de supposer que la réaction de l'isatine sur un excès d'hydrogène sulfuré conduit d'abord à une thio-isatyne :

```
     CS
     |
     CO
  NH
```

De même, la décomposition thermique bien connue du sulfisatyde en oxindole et en iso-indigo est l'analogue du comportement d'autres disulfures.

BIBLIOGRAPHIE

(1) E. D. BERGMANN. — *Chem. Rev.* (1953), sous presse.
(2) BERGMANN, GILAV et PINCHAS. — *J. Amer. Chem. Soc.* (1953), **75**, sous presse.
(3) FISCHER. — *J. Chem. Phys.* (1951), **19**, 395.
(4) PINCHAS. — Communication privée.
(6) LAURENT. — *Ann. chim.* (1841), (3), **3**, 382-463.
(7) COLTHUP. — *J. Amer. Opt. Soc.* (1950), **40**, 397 ; FLETT. — *J. Chem. Soc.* (1953), 397.
(8) SCHŒNBERG, SCHUETZ, BRUCKNER et PETER. — *Ber.* (1929), **62**, 2550.
BERGMANN, MAGAT et WAGENBERG. — *Ibid.* (1930), **63**, 2576.
(9) WAHL et FAIVRET. — *Ann. chim.* (1926), (10), **5**, 340.
WAHL et LOBECK. — *Ibid.* (1929), (10), **12**, 191.
(10) BERGMANN et FUJISE. — *Annalen* (1930), **483**, 65.

M. Pimental. — Dr. A. L. MACCLELLAN et moi-même ont publié une interprétation du spectre infrarouge du naphtalène obtenu en lumière polarisée et à partir de monocristaux. Cette interprétation était basée sur l'hypothèse que les forces intermoléculaires du cristal sont suffisamment faibles pour permettre d'exprimer le dichroïsme en termes de superposition des spectres de molécules orientées mais sans interaction entre elles (modèle du « gaz orienté »). Au même moment, AMBROSE et ELLIOTT ont eu recours indépendamment à ce même modèle qui a d'ailleurs été également utilisé, sans plus ample explication, par quelques auteurs auparavant. Par conséquent, plusieurs études ont été entreprises sur le naphtalène solide, afin de fournir des preuves expérimentales du bien-fondé de ce modèle.

L'utilisation de spectres de cristaux mixtes a été proposée à cet effet par le Dr. H. J. HROSTOWSKI et moi-même. Lorsqu'une molécule se trouve en solution solide dans un réseau de support isomorphique, elle est soumise à la perturbation symétrique du réseau (conformément au « site » occupé), mais non à la perturbation d'interaction avec des molécules identiques voisines. Par conséquent, l'allure de l'analyse par la théorie des groupes qui indique les caractéristiques vibrationnelles de la maille cristalline sera modifiée d'une façon significative. En particulier, les dédoublements de bandes dus aux interactions à l'intérieur de la maille cristalline seront réduites, lorsque la concentration du composé absorbant diminue dans la solution solide. Deux systèmes ont été étudiés : le naphtalène en solution solide dans l'anthracène et le deutéro-naphtalène, $C_{10}D_8$, en solution solide dans le naphtalène, $C_{10}H_8$ (ce dernier système a été étudié avec le Dr. W. B. PERSON). Dans chacun de ces cas, une bande infrarouge due au soluté a été observée et accusait, lorsqu'on changeait la polarisation de la lumière, non seulement la variation habituelle de l'intensité, mais encore un dédoublement dichroïque détectable, de l'ordre de quelques cm^{-1}. Lorsque la concentration du soluté diminuait, le dédoublement diminuait également, bien que la variation d'intensité ne le fit pas. Ce fait a été attribué à la réduction de l'interaction avec le réseau, lorsque la concentration des molécules identiques voisines était abaissée, et indique que le dédoublement est en effet dû à des interactions à l'intérieur de la maille cristalline. Ces études semblent confirmer l'hypothèse que les déplacements de la bande infrarouge dans le naphtalène dus à des effets du réseau ne dépassent probablement pas quelques cm^{-1} et que les effets d'intensité et de polarisation peuvent probablement être interprétés sur la base du modèle du « gaz orienté ».

Afin d'obtenir une preuve supplémentaire, les propriétés dichroïques d'un plan cristallographique complètement différent du naphtalène ont été étudiées (le plan *b c*) (travail en collaboration avec le Dr. O. SCHNEPP, non encore publié). Ceci permet des prévisions différentes à partir du modèle « du gaz orienté », du comportement dichroïque des différents types de vibrations. Ces résultats ont été en moyenne en bon accord avec les interprétations précédentes et semblent fournir ainsi une preuve supplémentaire de la validité de ce modèle.

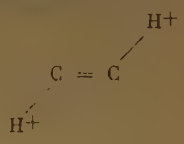
M. Choruiguine (à MM. Linnett et Mathieu). — Les expériences effectuées ont montré que l'intensité des bandes d'absorption infrarouges pour les molécules contenant des liaisons doubles conjuguées ne sont pas beaucoup plus élevées qu'en l'absence de conjugaison.

Au voisinage de la bande d'absorption, l'intensité des raies RAMAN peut dépendre fortement du solvant conformément à l'influence du solvant sur le spectre d'absorption.

« La théorie de polarisabilité » de PLACZEK n'est effectivement pas valable au voisinage des bandes d'absorption. Malheureusement, dans d'autres cas, quand les bandes d'absorption sont éloignées (en l'absence de conjugaison de liaison double ou triple), « la théorie de polarisabilité » n'est pas satisfaisante et paraît reproduire d'une manière erronée la relation entre l'intensité des raies RAMAN et la fréquence de la raie excitatrice.

La transformation de l'effet RAMAN en une fluorescence de résonance a été admise par WOOD. Probablement, ceci ne peut avoir lieu que si la durée de vie de l'état électronique excité est très longue.

M. Lüttke (à M. Orr). — En ce qui concerne la bande à 960 cm^{-1} du stilbène, remarquons que la liaison C-H+ est fortement affectée par la vibration de l'autre H : il y aura apparition d'un moment dipolaire atomique. Par contre, lorsqu'on a affaire à un dérivé orthosubstitué, celui-ci présentant toujours un moment dipolaire atomique, la variation de ce moment, par suite des vibrations, sera moindre.



M. Mecke (à M. Choruiguine). — 1) L'influence du solvant sur l'intensité des bandes caractéristiques I. R. du substituant est moins importante qu'elle ne l'est dans la spectroscopie RAMAN. 2) L'augmentation brusque de l'intensité d'une raie RAMAN au voisinage d'une raie d'absorption peut provenir du facteur $\frac{1}{(\nu - \nu_{abs})^4}$ de la théorie de PLACZEK.

M. Mecke. — L'intérêt des recherches combinées par spectre RAMAN et spectre I. R. est extrême. Il y a actuellement trois grands sujets d'étude à entreprendre systématiquement :

1) étude du même composé à l'état gazeux, liquide et solide ;

2) étude de la variation de l'intensité dans une série homologue ;

3) étude des équilibres chimiques.

LA SPECTROSCOPIE EN MICROONDES HERTZIENNES

par E. ROUBINE
(Faculté des Sciences de Lille)

---

1. GÉNÉRALITÉS.

1. — La spectroscopie en microondes serait, au sens le plus large, l'étude des interactions entre la matière et le rayonnement hertzien de la bande ultracourte (celle-ci s'étend, en gros, en fréquences, de quelques milliers à 300.000 mégahertz (MHz), soit en longueurs d'onde, d'une dizaine de centimètres au millimètre, ou enfin en nombres d'ondes de 0,01 à 10 cm^{-1}). Elle a souvent, cependant, un sens beaucoup plus restreint auquel nous nous limiterons ici : l'étude de l'absorption, généralement moléculaire, des ondes hertziennes ultracourtes par les gaz. C'est alors un simple prolongement de l'infrarouge lointain. A faible pression ($\sim 10^{-2}$ mm), on observe des raies fines, raies de rotation en général. Il s'agit donc essentiellement d'une technique expérimentale nouvelle mise au service d'une branche de la spectroscopie déjà ancienne.

Le rôle que les spécialistes de l'infrarouge ont joué dans le développement de la spectroscopie en microondes est d'ailleurs significatif. L'origine de celle-ci est bien connue. L'équipe de l'Université du Michigan observa un spectre anormal de l'ammoniac. DENNISON l'expliqua en 1932 à partir de l'inversion de la molécule de NH_3 où l'atome d'azote est situé hors du plan des trois atomes d'hydrogène. Il prédit l'existence, vers $\lambda = 1{,}25$ cm, d'une bande d'absorption que CLEETON et WILLIAMS mirent en évidence en 1934. La spectroscopie hertzienne était née. Mais la technique des ondes ultracourtes n'était pas suffisamment développée pour que de grands progrès fussent enregistrés jusqu'à la guerre. Celle-ci provoqua le développement prodigieux que l'on connaît et la spectroscopie eut, par contre-coup, les moyens matériels qui lui manquaient encore. Déjà, au cours de la guerre, l'intérêt d'étendre l'emploi du radar aux ondes millimétriques avait posé le problème de l'absorption de celles-ci par l'oxygène et la vapeur d'eau (VAN VLECK, 1942). Mais la période actuelle de la spectroscopie hertzienne commence en 1946 avec la découverte, à basse pression, d'une structure fine de la bande de DENNISON (BLEANEY et PENROSE à l'Université d'Oxford, GOOD alors à la Cie Westinghouse, et TOWNES alors à la Cie Bell).

2. — *Mises au point.* Depuis l'article fondamental de GORDY :

a) W. GORDY : « Microwave spectroscopy », *Reviews of modern Physics*, **20**, octobre 1948, pp. 668-717,

divers exposés d'ensemble ont périodiquement fait le point. Leurs bibliographies sont copieuses. On s'y reportera avec fruit.

b) M. et R. FREYMANN et LE BOT : « Le spectre ultrahertzien et la structure moléculaire », *Journal de Physique*, **IX**, oct.-nov.-déc. 1948, pp. 1 D-60 D (228 références).

c) D. K. COLES : « Microwave spectroscopy » dans *Advances in Electronics* (vol. **II**), Academic Press (New-York), 1950, pp. 299-362 (92 références).

d) E. B. WILSON Jr : « Microwave spectroscopy of gases », *Annual Review of Physical Chemistry* **(2)**. 1951, pp. 151-176. (239 réf.)

e) B. KOCH : « Experimentelle Grundlagen der Spektroskopie des Zentimeter-und Millimetergebietes » *Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften* **(XXIV)**, Springer-Verlag (Berlin), 1951, pp. 222-274 (159 réf.).

f) W. MAIER : « Die Mikrowellenspektren molekularer Gase und ihre Auswertung », *Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften*, pp. 275-370 (208 réf.).

g) C. H. TOWNES,... : « Microwave spectroscopy », *Annals of the New-York Academy of Sciences*, **55**, novembre 1952, pp. 743-966.

Cette dernière publication, récente, de plus de 200 pages, contient seize articles d'auteurs différents.

Le lecteur français sera particulièrement intéressé par l'excellente mise au point de FREYMANN. Elle comporte trois parties. Dans la première, LE BOT décrit rapidement l'outillage et les premiers spectroscopes utilisés. FREYMANN rappelle ensuite les principaux résultats relatifs à l'absorption moléculaire. La dernière partie (Mme FREYMANN) est une copieuse bibliographie de 223 articles, la plupart résumés.

A ces exposés d'ensemble, il faut ajouter le précieux instrument de travail que constitue le catalogue de raies de :

D. Kisliuk et C. H. Townes : « Molecular microwave spectra tables », *National Bureau of Standards (circular* 518*)*, juin 1952.

Arrêté à la date du 15 novembre 1950 (*), ce catalogue contient environ 1.800 raies de 93 corps. Il s'étend de 2.093 à 129.000 MHz. La bande 20.000-30.000 MHz, plus particulièrement étudiée, contient plus de la moitié des raies observées (938). Notons, pour la suite, qu'un intervalle de plus de 10 MHz sépare, *en moyenne*, deux raies successives. Le pouvoir séparateur des spectroscopes usuels, inférieur à 0,1 MHz, permettra, dans l'avenir, de loger un nombre considérable de nouvelles raies.

3. — *Possibilités et limites de la spectroscopie hertzienne.* La spectroscopie hertzienne est le domaine des transitions entre niveaux très rapprochés. Elle se prête donc à l'étude des molécules relativement lourdes et des structures hyperfines. D'où les deux voies dans lesquelles se sont engagés les chercheurs : *structures moléculaires* (distances et angles des liaisons interatomiques, moments dipolaires électriques...) et *caractéristiques nucléaires* (masses des isotopes, spins, moments quadrupolaires et moments magnétiques nucléaires).

Le grand intérêt de cette nouvelle technique spectroscopique réside dans sa *précision*, son *pouvoir résolutif* et sa *sensibilité*. Quelques ordres de grandeur fixeront les idées. Limitons-nous à la bande dite K (environ 18.000-26.000 MHz) qui a été plus particulièrement exploitée et où les performances sont les plus remarquables.

Les *fréquences* sont alors mesurées au millionième près, dans certains cas au dix-millionième. Une molécule du catalogue peut être identifiée par l'observation d'une seule raie, de deux ou trois au plus en cas de doute. La liste des raies du catalogue remplace avantageusement un atlas de spectres. On conçoit l'intérêt que présente la spectroscopie hertzienne pour l'analyse, qualitative au moins, des mélanges à nombreux constituants.

Le *pouvoir séparateur* est inférieur au mégahertz. On est parvenu à séparer des raies distantes de 0,06 MHz (2.10^{-6} cm^{-1}), ce qui correspond à un pouvoir de résolution de quelques centaines de mille.

Enfin, la *sensibilité* de la méthode est telle qu'on parvient à déceler une absorption de l'ordre de 10^{-9} cm^{-1} (c'est-à-dire une diminution relative de la *puissance* transportée par l'onde ultracourte égale à un milliardième par centimètre de substance traversée). On peut ainsi opérer sur des échantillons de quelques micromoles. Un exemple important est celui des mélanges de molécules isotopiques. Low et Townes ont ainsi déterminé le spin de S^{36} à partir de OCS dans une cellule ne contenant que 1,9 10^{-10} g de l'isotope considéré (*Physical Review*, **75**, 1949, p. 529).

Des conditions assez sévères limitent cependant l'emploi de la spectroscopie en microondes. Les molécules doivent posséder un moment dipolaire électrique ou magnétique responsable de leur interaction avec le rayonnement hertzien. Les hydrocarbures ont un moment électrique faible. Les molécules symétriques (CO_2, O_2) n'en ont pas. Elles peuvent cependant agir par un moment dipolaire magnétique. La bande d'absorption de l'oxygène vers $\lambda = 5$ mm en est l'exemple le plus important. D'autre part, une molécule trop légère a son spectre de rotation dans l'infrarouge lointain ; trop lourde, elle absorbera insuffisamment dans la gamme des ondes ultracourtes. Enfin, la substance étudiée doit avoir une tension de vapeur suffisante (10^{-3} à 10^{-1} mm) à une température raisonnable. On a ainsi été conduit récemment, en vue d'étudier notamment les halogénures métalliques, à construire des spectroscopes à haute température : 700 et même 1.000° C (voir ci-dessous). Bien entendu, il faut prendre garde à l'attaque possible des parois des cellules d'absorption par les gaz étudiés.

En résumé, si remarquables que soient les performances de la spectroscopie hertzienne, les limitations d'emploi de celle-ci sont suffisantes pour qu'elle ne prétende pas se substituer aux autres méthodes d'investigation de la molécule. La collaboration avec ces méthodes est, au contraire, extrêmement fructueuse : infrarouge (exemple : structure de $CH_3.OH$: Burkhard et Dennison, *Phys. Rev.*, **84**, 1951, p. 408), diffraction des électrons (structure de $HC.CCF_3$: Shoolery, *The Journal of Chemical Physics*, **19**, 1951, p. 1364), jets moléculaires (Stitch, Honig et Townes, *Phys. Rev.*, **86**, 1952, p. 607).

II. TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE.

1. — Les montages qui furent utilisés à partir de 1946 différaient notablement d'un chercheur à l'autre (voir Le Bot, réf. *b)*). L'idée de moduler les raies permit d'accroître la sensibilité (Gordy). L'emploi d'une modulation par effet Stark, en 1948, multiplie par 1.000 cette sensibilité et, dans une certaine mesure, stabilise la technique expérimentale, au moins dans la bande K, dans la plupart des laboratoires. Au cours des dernières années, on note surtout des tentatives d'amélioration de per-

(*) Il complète une première liste de 700 raies publiée par les mêmes auteurs en juin 1950.

formances déterminées des spectroscopes (pouvoir séparateur, emploi à haute température...).

Il n'est pas inutile de rappeler ici le principe du spectroscope à modulation STARK. Le gaz étudié est contenu dans une *cellule d'absorption*, guide d'ondes électromagnétiques fermé à ses extrémités par des fenêtres de mica, transparentes aux ondes hertziennes. Une *source* d'énergie électromagnétique engendre une onde qui se propage dans le guide. A la sortie de celui-ci, un *détecteur* permet de relever l'intensité de l'onde. Pour faire de la spectroscopie, il suffit de pouvoir faire varier la fréquence du générateur et de disposer d'un procédé de mesure précis de celle-ci.

Le klystron reflex est un générateur particulièrement adapté aux besoins de la spectroscopie hertzienne. Sa puissance est faible, quelques dizaines de milliwatts dans la bande K, mais ici surabondante. Sa fréquence dépend essentiellement des dimensions d'une cavité résonnante jouant le rôle d'un circuit accordé. On peut la modifier par déformation de la cavité. On peut, en outre, la faire varier avec la tension appliquée à l'une des électrodes, le réflecteur. D'où le balayage automatique d'une région déterminée du spectre au moyen d'une tension en « dents de scie » sur le réflecteur. Il est alors facile d'enregistrer une raie d'absorption sur l'écran d'un oscilloscope. La tension en dents de scie est utilisée pour le balayage horizontal, en même temps qu'on applique le signal détecté, et convenablement amplifié sur les plaques de déflexion verticale. Tel est le principe de la spectroscopie dite « video » dans le langage des radioélectriciens. Un klystron démontable à tête micrométrique commandant la hauteur de la cavité résonnante a été réalisé par MATRICON à la Compagnie THOMSON-HOUSTON (*Revue technique C. F. T. H.*, décembre 1951, p. 45). D'un emploi extrêmement commode en spectroscopie, il permet de couvrir mécaniquement la bande 20.000-28.000 MHz (un second klystron permet de couvrir la bande 28.000-38.000 MHz). Le balayage électronique, dont la fréquence peut aller d'une fraction de Hz à quelques centaines de Hz, permet de couvrir une ou plusieurs dizaines de MHz du spectre.

Au-delà de 60.000 MHz, on ne peut plus utiliser le klystron reflex. Mais on peut alors fabriquer des harmoniques par multiplication de la fréquence au moyen d'un organe non linéaire (cristal au silicium ou au germanium). Cette technique déjà utilisée par BERINGER en 1946 pour l'étude de l'absorption de l'oxygène dans la bande des 5 mm a été systématiquement développée par l'équipe de l'Université Duke (GORDY) jusqu'à 300.000 MHz. Un autre procédé, consistant à utiliser les harmoniques des impulsions de magnétrons, a permis à l'équipe de l'Université Columbia (TOWNES) d'atteindre 270.000 MHz.

Le détecteur est presque toujours un cristal au silicium (la cellule de GOLAY a été utilisée par TOWNES vers 1 mm : *Review of Scientific Instruments*, **23**, 1952, p. 78). L'inconvénient majeur des cristaux est qu'ils engendrent une puissance de bruit importante pour les composantes basse fréquence du signal « video » obtenu après détection. La contribution de l'intervalle de fréquences (F, F + Δ F) est sensiblement égale à :

$$\Delta P \sim \left(1 + \frac{6 \times 10^6 \, I}{F\,T}\right) k\,T\,\Delta F \qquad (1)$$

où I est le courant dans le cristal en milliampères, T la température absolue, *k* la constante de BOLTZMANN. Les fréquences sont exprimées en hertz. Ce bruit est une limitation essentielle à la sensibilité des spectroscopes « video ». On ne descend guère au-dessous de 10^{-5} N/cm, alors que les raies les plus intenses, celles de NH_3, sont de l'ordre de 10^{-4} dans la bande K.

Pour réduire le bruit, on peut diminuer le courant I, c'est-à-dire la puissance de l'onde ultracourte incidente, mais on a alors un mauvais facteur de conversion du cristal. Une autre solution serait de réduire la bande passante de l'amplificateur « video » qui suit le cristal. Elle est illusoire. Supposons, en effet, qu'on la divise par 10. Il est alors nécessaire de balayer dix fois plus lentement la raie pour conserver le rapport signal/bruit. D'où division par 10 des fréquences des diverses composantes du signal détecté et par conséquent de la limite inférieure de la bande de l'amplificateur. D'après (1), on multipliera par 10 la contribution au bruit des composantes de basse fréquence. Le bilan de l'opération est nul.

Un autre inconvénient de la spectroscopie « video » est que les circuits pour ondes ultracourtes doivent être utilisés sur de larges bandes de fréquences. Les adaptations sont difficiles et la présence d'ondes stationnaires est inévitable dans la cellule, d'où complication de l'oscillogramme.

On est maintenant en mesure de comprendre l'importance du progrès qui fut apporté par les méthodes de modulation des raies : ondulation supplémentaire du klystron de quelques MHz (GORDY et KESSLER, *Phys. Rev.*, **72**, 1947, p. 644) portant la sensibilité à 10^{-7} N/cm et surtout modulation directe des fréquences d'absorption, par effet STARK par exemple (HUGUES et WILSON, *Phys. Rev.*, **71**, 1947, p. 562) dont nous allons rappeler le principe rapidement. On peut atteindre une sensibilité de l'ordre de 10^{-9}.

On glisse dans la cellule d'absorption une électrode centrale, étroite bande de cuivre s'étendant, à

mi-hauteur, le long du guide sans le toucher (deux rubans de polythène ou, mieux, de téflon assurent à la fois le maintien de l'électrode et son isolement (fig. 1)). Une tension continue de quelques centaines de volts appliquée entre l'électrode et le guide crée un champ électrique qui permet de décomposer les

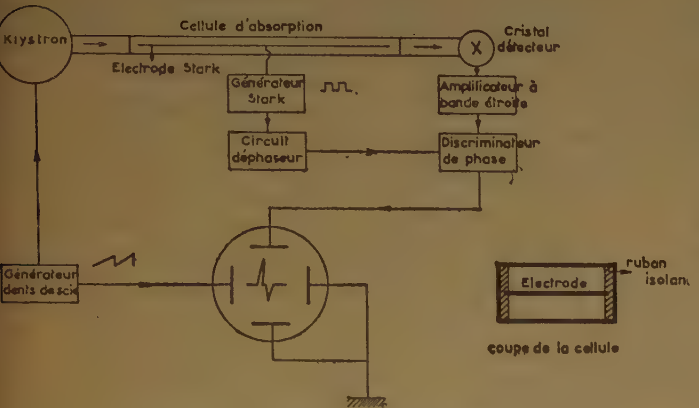


Fig. 1. — Spectroscope à modulation Stark.

raies d'absorption par effet Stark. D'où modulation de l'amplitude de celle-ci si l'on applique une tension modulée, sinusoïdalement, par exemple.

Le signal détecté par le cristal est alors modulé à la fréquence de la modulation Stark F_s. L'amplificateur sera alors *accordé* sur cette fréquence et à *bande étroite* (fixée par la fréquence du balayage F_B). Pour F_s assez grand, on aura ainsi un double moyen de réduire considérablement le bruit du cristal.

Avantages de la modulation par effet Stark.

1. — Augmentation considérable de la sensibilité. On parvient à 10^{-8} N/cm⁴ à 10^{-9} avec balayage très lent. Le choix des fréquences n'est pas arbitraire. F_s doit être assez élevée pour éviter le bruit basse fréquence du cristal, mais pas trop à cause de la capacité guide-électrode Stark qui charge le générateur de la tension Stark. $F_s = 100$ kHz est un bon compromis.

La bande de l'amplificateur doit être aussi étroite que possible, mais il est nécessaire de réduire corrélativement la vitesse du balayage. Les procédés électroniques doivent être abandonnés. Pour l'observation des raies peu intenses, on balaye mécaniquement et on substitue un enregistreur graphique à l'oscilloscope. Il en résulte un ralentissement considérable des opérations. On atteint une sensibilité de l'ordre de 10^{-9} en explorant chaque mégahertz en une minute. Avec un balayage plus rapide, 5 à 10 MHz par seconde, la sensibilité tombe à 10^{-8}.

2. — La modulation Stark ne se produit qu'aux seuls instants où la fréquence de la source est celle d'une raie, normale ou Stark. D'où un spectre purifié de tout signal parasite.

Inconvénients.

1. — La modulation Stark contribue à l'élargissement des raies. Soient τ la durée moyenne du libre parcours dans la cellule, L la largeur de la raie à mi-hauteur pour $F_s \sim \frac{1}{\tau}$, L' la largeur pour $F_s \ll \frac{1}{\tau}$. Avec une modulation dite à « signaux carrés » (voir ci-après), on a :

$$\frac{L}{L'} \simeq 1 + \left(\frac{F_s}{L}\right)^2 \tag{2}$$

Par exemple, la largeur due aux collisions est 120 kHz pour OCS à 10^{-2} mm de pression. Pour $F_s = 120$ kHz, la largeur de la raie serait doublée.

2. — La méthode se prête difficilement à l'évaluation des intensités absolues des raies, d'où difficulté d'emploi en analyse quantitative.

3. — L'électrode Stark est une cause de pertes supplémentaires le long du métal et dans le support diélectrique. C'est pourquoi la modulation Stark est surtout utilisée dans la bande K où la puissance des générateurs est suffisante. Elle conduit, en outre, à réduire les longueurs des cellules au-dessous des valeurs optima (quelques mètres au lieu d'une dizaine de mètres).

4. — L'apparition simultanée d'une raie Stark et de ses composantes, dont l'écartement varie avec la tension appliquée, sur l'oscilloscope (ou sur l'enregistreur) est la cause d'une grande complication du spectre. Un premier perfectionnement a consisté à substituer à la tension Stark sinusoïdale une tension continue appliquée périodiquement, c'est-à-dire un signal rectangulaire. Si la valeur inférieure de la tension est bien nulle, il n'apparaît que la raie et les composantes définies par sa valeur supérieure. Un second perfectionnement a permis de séparer les composantes Stark de la raie principale en exploitant l'opposition de leurs phases : la raie principale apparaît dans les intervalles de temps où la tension Stark est nulle, les composantes dans les autres intervalles. Un dispositif discriminateur de phase, entre le générateur Stark et l'amplificateur à bande étroite, permet alors de faire apparaître la raie principale d'un côté de la ligne de balayage et les composantes Stark de l'autre côté. Dans la

plupart des laboratoires, on a conservé une fréquence STARK de 100 kHz (ou une valeur voisine). Signalons cependant l'emploi par STRANDBERG, du M. I. T., d'une fréquence de 6 kHz seulement. Le signal STARK est alors plus facile à réaliser. A faible niveau H.F., de l'ordre du microwatt, on compense, d'après (1) où I est de l'ordre du milliampère, le bruit basse fréquence du cristal, d'où, d'après (2), une raie plus fine. On perd un peu en sensibilité par le facteur de conversion du cristal.

Mesure de la fréquence. — Les premiers spectroscopistes ont utilisé des ondemètres à cavité. Un grand soin est nécessaire pour que les mesures soient faites à moins de 10 MHz dans la bande K (2.10^{-4}). A mesure que la longueur d'onde diminue, les tolérances de fabrication sont de plus en plus difficiles à respecter.

Une technique beaucoup plus précise s'est rapidement généralisée. Il est intéressant d'en rappeler le principe. A partir d'un oscillateur à quartz rigoureusement contrôlé (par exemple : 7.5, 10, 15... MHz) et d'harmoniques fournis par une chaîne de multiplication de fréquences commandée par le quartz on fabrique, au moyen d'un cristal mélangeur au silicium ou au germanium, une échelle de fréquences s'étendant jusqu'à la région du spectre hertzien étudiée. Soit, par exemple, $F_0 = 20$ MHz l'échelonnement des harmoniques de référence. On prélève, d'autre part, une petite fraction de l'énergie fournie par le klystron générateur et on la fait battre dans le cristal mélangeur avec les harmoniques nF_0 de référence. La fréquence f du klystron est modulée en « dents de scie » entre deux fréquences f' et f'' comprenant celle de la raie étudiée. Il existera un harmonique nF_0 qui différera de f de moins de F_0. Supposons alors que la sortie du mélangeur soit injectée dans un récepteur accordé sur une fréquence déterminée F_R de sa bande d'utilisation. Chaque fois que la différence $|f - nF_0|$ passe par la valeur F_R, le récepteur laisse passer un signal qu'on superpose, sous forme d'un marqueur très fin, à la raie observée. Les marqueurs apparaissent ainsi par couples de fréquences : $f = nF_0 \pm F_R$. La mesure d'une fréquence d'absorption se fait alors en deux temps :

a) Un ondemètre auxiliaire sert à déterminer le rang n de l'harmonique. Il suffit que l'erreur commise ne dépasse pas $F_0/2$. Cette condition est facile à respecter.

b) Un réglage convenable de l'accord du récepteur permet d'amener l'un des marqueurs au centre de la raie. On lit alors sur le cadran la valeur de la fréquence d'interpolation F_R. Le sens dans lequel se déplacent les marqueurs permet de lever l'indétermination de signe.

Avec un récepteur professionnel étalonné, on a facilement F_R à 0,1 MHz près. Avec des précautions particulières, on estime qu'on peut atteindre 0,01 MHz. Le quartz est protégé thermostatiquement. Sa fréqence doit être contrôlée à chaque opération en raison d'une dérive inévitable surtout au début. Le mieux est de la comparer périodiquement à l'une des fréquences étalons de l'émission américaine W.W.V. En France, il n'est pas toujours facile de recevoir cette émission. On a signalé, d'autre part,

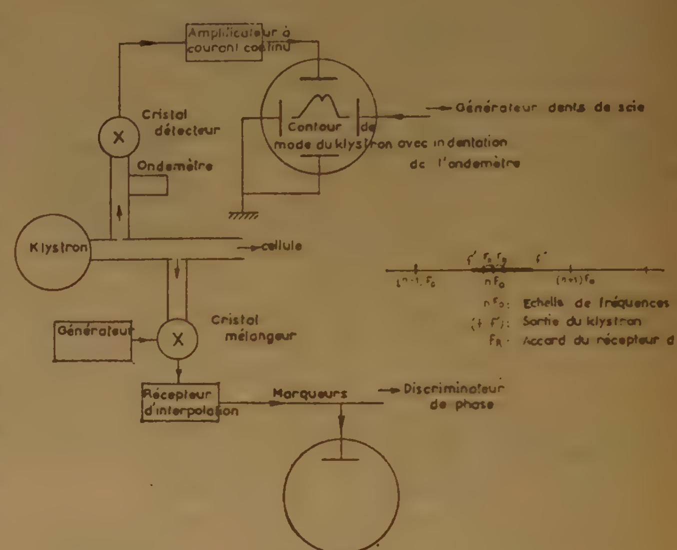


Fig. 2. — Spectroscope à modulation STARK (mesure des fréquences).

des fluctuations de fréquence par effet DÖPPLER dues à des réflexions de l'onde ionosphérique sur des couches en mouvement vertical. Il est plus commode d'utiliser des étalons secondaires, les raies d'ammoniac, par exemple. On estime qu'on a pu déterminer certaines fréquences d'absorption à 10^{-7} près. De toutes façons, la précision du millionième peut être obtenue.

Des spectroscopes à modulation STARK ont été construits dans la plupart des centres de recherche. Ils ont permis d'effectuer un grand nombre des travaux de ces dernières années.

En France, la seule réalisation, à notre connaissance, est celle du Centre de Recherches Physiques de la Compagnie THOMSON-HOUSTON. En voici les caractéristiques générales : klystron démontable à tête micrométrique couvrant de façon pratiquement continue la bande : 20.000-28.000 MHz. Tension de balayage en dents de scie de 0 à 60 V permettant une excursion de fréquence de 2 à 3 MHz/V. La fréquence de balayage peut varier de 0,2 à 100 Hz.

La cellule STARK est actuellement un morceau de guide K de 2,50 m, l'électrode STARK est maintenue et isolée par deux rubans de téflon. La tension STARK est un signal « carré » de fréquence 100 kHz pouvant atteindre 600 V. La sensibilité du spectroscope THOMSON peut être estimée actuellement à 10^{-7} N/cm. L'échelle des fréquences est obtenue à partir d'un quartz oscillant à 15 MHz. Une chaîne de multiplication fournit les fréquences $3 \times 15 = 45$, puis $3^2 \times 2 \times 45 = 830$ MHz qu'on applique à un cristal mélangeur. L'échelle des fréquences est constituée par les harmoniques $n \times 45$ MHz. Un récepteur professionnel (HAMMARLUND) couvrant la gamme 1,25-40 MHz permet de faire les interpolations à 0,1 MHz près. Le quartz est étalonné à partir des raies de l'ammoniac.

Modulation par effet Zeeman. — L'effet ZEEMAN peut être utilisé pour moduler les raies d'absorption (BURKHALTER, ANDERSON, SMITH et GORDY, *Phys. Rev.*, **79**, 1950, p. 651. SHIMODA et NISHIKAWA, *Jour. Phys. Soc. Japan*, **6**, 1951, p. 516). On évite l'emploi d'électrodes supplémentaires. La méthode peut être utilisée aux fréquences très élevées ($f >$ 60.000 MHz).

Spectroscopie à haute résolution. — On s'est efforcé, au cours de ces dernières années, d'améliorer les performances des spectroscopes hertziens, notamment leur pouvoir séparateur. Donnons deux exemples.

Si la modulation STARK permet d'obtenir une grande sensibilité, elle a, en revanche, l'inconvénient, on l'a vu, d'élargir des raies. D'autre part, l'emploi d'une puissance H.F. assez élevée pour profiter d'un bon facteur de conversion du cristal risque également d'élargir les raies par saturation (les collisions moléculaires ne suffisent plus à maintenir l'équilibre thermique). Il faut alors augmenter la pression, on n'évitera pas l'élargissement des raies.

Un équipement à haute résolution a été réalisé par GESCHWIND, de l'équipe dirigée à l'Université Columbia par le Professeur TOWNES (*Annals of the New-York Academy of Sciences*, **55**, 1952, p. 751). Il comprend essentiellement un pont équilibré et un système de détection superhétérodyne ne fonctionnant qu'aux fréquences d'absorption pour lesquelles le pont est alors déséquilibré.

Une première source, un klystron 2 K 50, balayant une bande étroite de quelques MHz sous l'action d'une faible tension en « dents de scie », fournit une puissance qu'on commence par réduire à une dizaine de microwatts. Le pont est constitué par deux tronçons identiques de guide K de 4,50 m connectés à deux T magiques (fig. 3). L'un des guides constitue, entre deux fenêtres de mica, la cellule d'absorption. L'onde de fréquence f se partage également entre les bras 3 et 4. Elle se reconstitue à la sortie du pont dans le bras 1'. Si l'équilibre est parfaitement assuré, aucun signal ne passe dans le bras 2' vers le détecteur. Le signal de 1' permet de contrôler la fréquence d'un second klystron 2 K 50, hétérodyne, et de l'asservir à la valeur f — 30 MHz.

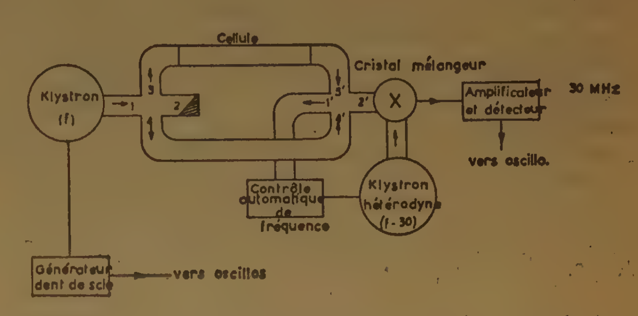


Fig. 8. — Principe du spectroscope à haute résolution.

Si maintenant f passe par une valeur de résonance, l'absorption dans la cellule déséquilibre le circuit. Un signal f peut alors se propager dans le bras 2'. Les deux signaux f et f — 30 battent dans un cristal mélangeur, d'où un signal M.F. à 30 MHz qui passera dans un amplificateur accordé, puis sera détecté.

L'intérêt de la méthode est que le niveau de puissance nécessaire au bon comportement du cristal est fourni par le second klystron. Dans la cellule où le gaz est à faible pression, la puissance admise est très faible : 10 μW, d'où obtention de raies fines.

Le spectroscope de GESCHWIND n'utilisant pas la modulation STARK fournit un spectre pur. La symétrie des circuits pour ondes ultracourtes permet, en outre, de réduire le bruit de la première source et les réflexions dans les guides.

Performances : *a)* Pouvoir séparateur : le but recherché était une grande résolution. L'auteur signale qu'on peut commencer à séparer deux raies distantes de 55 kHz (R = 500.000). Des résultats très intéressants ont été obtenus. L'étude de la structure hyperfine de $O^{17}C^{12}S^{32}$ (transition $J = 1 \rightarrow 2$) avait conduit à un résultat négatif. On avait présumé que le spin du noyau de O^{17} avait la valeur 1/2 (LOW et TOWNES, *Phys. Rev.*, **75**, 1948, p. 529). GESCHWIND a observé une structure hyperfine dont l'analyse a conduit à adopter le spin 5/2, valeur en accord avec celle qu'on déduit de l'induction nucléaire (ALDER et YU, *Phys. Rev.*, **81**, 1951, p. 1067). GESCHWIND signale également une séparation des raies 3,1 (Δf = 110 kHz) et 2,1 (Δf = 75 kHz) de

NH_3 (interaction magnétique entre la molécule et les H supprimant la dégénérescence K).

b) Précision : les fréquences contrôlées de façon permanente par l'émission WWV seraient déterminées à 5 kHz près (précision : 2.10^{-7}).

c) Sensibilité : la contrepartie des avantages du spectroscope de GESCHWIND est une perte de la sensibilité (3×10^{-8}) due à l'abandon de la modulation STARK et aux réflexions difficiles à éliminer. Il est alors recommandé de commencer la recherche des raies avec un spectroscope STARK ordinaire. Toutefois, un nouvel équipement est en cours de réalisation. On y revient à une modulation STARK dans les deux guides permettant d'éliminer les réflexions. La fréquences F_s est basse : 200 à 2.000 Hz seulement, de sorte que la largeur des raies n'est pratiquement pas affectée. Une sensibilité égale à 5×10^{-10} N/cm est attendue du nouveau spectroscope.

Réduction de l'effet Doppler. — Rappelons que les causes d'élargissement des raies d'absorption sont les suivantes : largeur naturelle, effet DÖPPLER, collisions intermoléculaires, collisions avec les parois de la cellule, saturation, modulation STARK éventuellement. La largeur naturelle est négligeable (10^{-4} Hz). Le tableau suivant précise sur un exemple (OCS à la température ordinaire) l'importance de ces divers effets :

	Largeur à mi-haut.	Réduction
Effet DÖPPLER	38 KHz	Basse température
Collisions mol. (à 10^{-2} mm Hg) .	120 KHz	Basse pression
Collisions parois (guide K)........	15 KHz	Grande cellule
Saturation (puis. : 200 µW) .	280 KHz	Faible puissance
Effet STARK ($F_S \simeq 100$ KHz)	120 KHz	Suppres. ou modul. à basse fréquence

Dans la dernière colonne, on rappelle la possibilité qu'a l'expérimentateur de lutter contre les diverses causes d'élargissement des raies. Il semble que l'effet DÖPPLER (variant comme $1/\sqrt{T}$ seulement) impose une limite irréductible au pouvoir séparateur des spectroscopes. On a cependant tenté de reculer cette limite (JOHNSON et STRANDBERG, *Phys. Rev.*, **85**, 1952, p. 503). Voici quelques indications sur la solution extrêmement ingénieuse proposée par NEWELL et DICKE (*Phys. Rev.*, **83**, 1951, p. 1064).

La cellule, très large, contient 33 grilles échelonnées de quart d'onde en quart d'onde ($\lambda \simeq 1,25$ cm). Le rôle de ces grilles, fils de tungstène tendus horizontalement sur des cadres de plus de 10 cm de côté, est de créer un champ électrique *horizontal*, uniforme dans chacun des intervalles quart d'onde qui les séparent (fig. 4). Ce champ est perpendiculaire au champ électrique vertical transporté par l'onde ultracourte à travers les grilles.

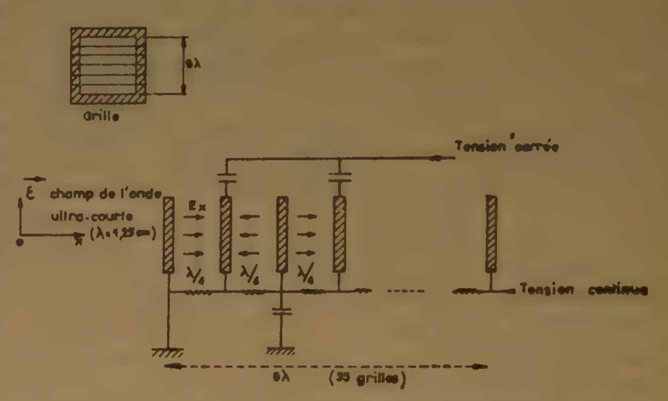


Fig. 4. — Cellule du spectroscope à effet DÖPPLER réduit.

Les 33 grilles sont portées à une tension continue à laquelle on superpose une faible tension « carrée » appliquée à une grille sur deux. On crée ainsi entre

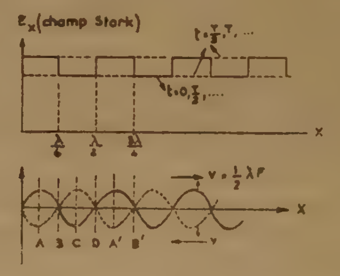


Fig. 5. — Propagation des ondes « STARK » du spectroscope à effet DÖPPLER réduit.

les grilles un champ électrique modulé « en carré » à la fois dans le temps (fréquence $F = 1/T$, comprise entre 5 et 100 kHz) et dans l'espace (période $L = \lambda/2$ (fig. 5)). La décomposition en série double de FOURIER :

$$E = E_0 + E_1 \cos 2\pi\left(\frac{t}{T} - \frac{x}{L}\right) + E_1 \cos 2\pi\left(\frac{t}{T} + \frac{x}{L}\right) + \ldots\ldots$$

met en évidence les deux premières composantes, ondes sinusoïdales de période spatiale $\lambda/2$ se propageant en sens contraires avec la même vitesse :

$$v = \frac{L}{T} = \tfrac{1}{2}\lambda F$$

λ étant fixé, on choisit la fréquence F pour que v soit précisément de l'ordre de la vitesse moyenne des molécules du gaz. C'est dans l'obtention d'ondes accompagnant les molécules dans leur agitation, mais conservant néanmoins la longueur λ que réside l'idée essentielle de la méthode décrite.

Considérons celles des molécules qui se déplacent dans le sens des x positifs avec la vitesse v. Elles sont accompagnées par un champ électrique longitudinal qui produit un effet STARK dont l'intensité dépend de la tranche de molécules envisagée : nulle en B, D, B'..., maximum en A, C, A'... Les fréquences d'absorption sont alors modulées de telle sorte qu'on puisse se représenter une partie du gaz comme un milieu stratifié se déplaçant avec la vitesse v.

L'onde ultracourte f excitera en phase les molécules des tranches correspondantes. Désignant par τ le temps moyen du libre parcours des molécules, on considère que celles des autres molécules qui, pendant τ glissent de A à C (λ/4) absorbent l'énergie incidente de façon sensiblement cohérente. Par conséquent, contribuent à l'absorption celles des molécules dont les vitesses sont sensiblement comprises entre $v - (\lambda/4\tau)$ et $v + (\lambda/4\tau)$. Enfin, on montre que les composantes de FOURIER de rang supérieur au premier n'interviennent pas.

Pour une molécule de vitesse v, parallèle à la direction de propagation de l'onde incidente, le glissement de fréquence par effet DÖPPLER est tel que :

$$\Delta f/f = v/c = \tfrac{1}{2}\ F\ \lambda/c = F/2$$

Par conséquent, compte tenu des deux sens de parcours des molécules dans cette direction, on comprend que lorsque le klystron est modulé au voisinage de la résonance, on observe deux réponses distantes de F.

Performances : avec une tension carrée de fréquence 15 kHz, les auteurs ont obtenu pour la raie (3-3) de NH_3 une largeur de 7 kHz seulement. L'élargissement dû aux collisions avec les parois est faible. A la température ordinaire, dans un cube de 10 cm de côté, il ne dépasse pas 2 kHz. Cette performance exceptionnelle a une contrepartie grave. L'appareil est peu sensible. Une fraction des molécules intervient et il est nécessaire d'opérer à puissance et à pression très faibles. La technique n'est encore qu'à son début, mais elle est néanmoins intéressante à retenir comme première tentative d'élimination de l'effet DÖPPLER.

Spectroscopie en ondes de quelques millimètres. — La bande de fréquences qui est actuellement couverte par la spectroscopie hertzienne est limitée vers les ondes « longues » (20 cm) par la sensibilité des appareils (l'intensité des raies d'absorption décroît rapidement avec la fréquence). Signalons, comme exemple récent, l'étude de la transition de rotation J = 0 → 1 du bromoforme entre 11 et 12,5 cm (KOJIMA et coll., *Journ. Chem. Physics*, **20**, 1952, p. 804). Vers les ondes courtes (1 mm), la limitation est imposée par les possibilités actuelles de la technique radioélectrique. La gamme λ = 1 à 5 mm (f = 60.000 à 300.000 MHz) a été explorée par les groupes de Columbia et de Duke. TOWNES a développé l'emploi des harmoniques d'un magnétron : 10e harmonique d'un magnétron K, 3e harmonique d'un magnétron pour 3,3 mm (*Rev. of Sc. Instr.*, **23**, 1952, p. 78). La séparation des divers harmoniques et la mesure de leur longueur d'onde utilisent un réseau de diffraction (réseau échelette à 80 traits sur 10 pouces). On perd malheureusement une partie considérable de la puissance (90 %). Les magnétrons ne sont pas accordables. Ce qu'on exploite, c'est la grande richesse en harmoniques des impulsions qu'ils émettent. La technique de GORDY est plus classique. Elle consiste à multiplier, au moyen d'un cristal au silicium, la sortie d'un klystron reflex. La bande 60.000-150.000 MHz a d'abord été explorée au moyen des harmoniques des klystrons RAYTHEON QK 142 (35.100-39.700 MHz) au QK 226 (37.100-42.600 MHz) (*Phys. Rev.*, **75**, 1949, p. 260 et *Phys. Rev.*, **78**, 1950, p. 140). Plus récemment, GORDY a signalé qu'il était préférable d'utiliser les 2e, 3e, 4e ou 5e harmoniques d'un 2 K 33 (f = 125.000 MHz). La puissance appliquée au cristal est alors 25 mW au lieu des 5 mW des klystrons précédents (*Ann. N. Y. Acad. Sc.*, **55**, 1952, p. 774).

La détection se fait au moyen de cristaux IN 26 usuels. On trouve maintenant sur le marché des cristaux (Sylvania IN 53) spécialement prévus pour la détection des ondes millimétriques. Ils sont extrêmement coûteux (actuellement, un cristal IN 26 revient en France à 6.000 francs, un cristal IN 53 à 30.000 francs) d'autant plus que le comportement capricieux des cristaux nécessite un large approvisionnement.

Les puissances mises en jeu sont trop faibles pour qu'on puisse tirer parti des avantages de la modulation STARK. Celle-ci reste cependant utile pour l'identification des transitions des molécules asymétriques et pour la mesure des moments dipolaires.

Un grand nombre de raies de divers corps ont été mesurées par GORDY entre 70.000 et 300.000 MHz.

Spectroscopie à haute température. — La réalisation de spectroscopes pouvant être utilisés jusque vers 1.000° C a été poursuivie dans divers laboratoires au cours des toutes dernières années. Nous avons

déjà signalé plus haut que la spectroscopie hertzienne des gaz ne s'appliquait qu'aux substances ayant une tension de vapeur suffisante. Lorsque cette condition est largement satisfaite, on a intérêt à opérer à basse température pour que les raies soient plus fines et plus intenses. On entoure généralement la cellule de neige carbonique (sublimation à — 78° C). Mais, d'un autre côté, il existe des substances, les halogénures alcalins, par exemple, dont la tension de vapeur à la température ordinaire est insuffisante et dont il serait intéressant d'étudier l'absorption hertzienne. C'est pourquoi divers groupes de chercheurs ont essayé de construire, récemment, des spectroscopes à haute température. Le problème est plus difficile à résoudre qu'il n'avait semblé à l'origine (*Annals of N. Y. Ac. Sc.*, **55**, 1952, p. 789).

Une première catégorie comprend les spectroscopes à température modérée (150 à 250° C). Ce sont des spectroscopes STARK à cellule ordinaire. Les seules précautions à prendre concernent les fenêtres de mica et l'isolant de l'électrode STARK. On conserve les rubans de téflon ou, mieux, on emploie des rubans de quartz ou des lamelles de mica insérées transversalement entre les petites parois de la cellule et des sillons ménagés dans l'épaisseur de l'électrode STARK. Les fenêtres terminales, en mica, sont serrées entre des rondelles de plomb ou des joints de bougies d'allumage. Le chauffage peut être assuré au moyen de bobines de nichrome. On a ainsi étudié $Sb\,Cl$ à 40°, $P(CN)_3$ à 80°, $Sb\,F_3$ à 150°.

La réalisation des spectroscopes à haute température (800-1.000°) est beaucoup plus délicate. TOWNES a étudié vers 800° dans une cellule de nickel pur doré, chauffée au moyen de fils de tantale : *Cl Na, Cl K, Cl Cs, Cl Tl* (*Phys. Rev.*, **86**, 1952, p. 813).

Une solution originale de GORDY est actuellement en cours de réalisation. L'onde hertzienne se propage entre deux cornets enfermés dans une chambre dans laquelle on effectue un pompage permanent. La substance étudiée est vaporisée dans un four auxiliaire et est admise transversalement à l'onde. La modulation est obtenue par interruption mécanique périodique du jet moléculaire. Un détecteur thermique permet d'éviter le bruit des cristaux en basse fréquence. Il n'y a pas d'élargissement par effet STARK et l'effet DOPPLER est réduit par l'emploi d'un jet orienté. GORDY compte atteindre 1.000°.

III. STRUCTURE DES MOLÉCULES.

La spectroscopie en microondes est l'un des moyens les plus puissants de détermination de la structure des molécules polaires (en général) en phase gazeuse. Mais les méthodes qu'elle utilise ne sont pas originales, ce sont celles de la spectroscopie en infrarouge. C'est pourquoi la source principale d'inspiration des spectroscopistes hertziens reste l'ouvrage fondamental de G. HERZBERG : *Molecular spectra and molecular structure* :

I. *Spectra of diatomic molecules* (2e éd., 1950).

II. *Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules* (1945), Van Nostrand, New-York.

Les résultats essentiels sont résumés dans l'article de GORDY cité au début de cet exposé. Les premiers éléments sont rappelés dans l'article de FREYMANN.

Molécules rigides. — En première approximation, les molécules sont considérées comme des systèmes rigides dont on calcule les niveaux d'énergie de rotation quantifiée. On associe aux trois *moments principaux d'inertie* I_A, I_B, I_C les trois paramètres :

$$A = \frac{h}{8\pi^2 c\, I_A} = \frac{[27{,}98(65) \pm 0{,}01(0)] \times 10^{-40}}{I_A}$$

(d'après BIRGE)

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c\, I_B} = \frac{27{,}99 \times 10^{-40}}{I_B} \qquad (3)$$

$$C = \frac{h^2}{8\pi^2 c\, I_C} = \frac{27{,}99 \times 10^{-40}}{I_C}$$

Dans le cas général : $A \neq B \neq C$, la molécule est appelée un *rotateur asymétrique* (**R. A.**). Elle devient un *rotateur symétrique* (**R. S.**) lorsque l'ellipsoïde central d'inertie est de révolution ($B = C$). Celui-ci est un cylindre de révolution dans le cas plus particulier des *molécules linéaires* ($A = \infty$) dont le type le plus simple est la *molécule diatomique*.

Les niveaux d'énergie des **M. L.** sont de la forme :

$$E(J) = hc\,B\,J\,(J+1) \qquad (4)$$

où $J = 0, 1, 2...$ Le moment cinétique $\vec{J}$, perpendiculaire à l'axe de la molécule a pour longueur : $\sqrt{J(J+1)}\,\hbar$. La règle de sélection : $J' = J + 1$ fournit les raies d'absorption :

$$f = \frac{E(J') - E(J)}{h} = 2\,B\,c\,(J+1) \qquad (5)$$

(4) est un cas particulier de l'expression :

$$E(J, K) = hc\,[B\,J\,(J+1) + (A - B)\,K^2] \qquad (6)$$

des niveaux du **R. S.** $K\hbar$ ($|K| \leq J$) est la composante, sur l'axe du rotateur, du moment cinétique total $\vec{J}$, de longueur $\sqrt{J(J+1)}\,\hbar$. Les niveaux sont doublement dégénérés par rapport au nombre quantique K. Les règles de sélection en absorption sont définies par : $J' = J + 1$, $K' = K$.

L'étude du **R. A.** est beaucoup plus délicate. La dégénérescence K disparaît, chaque J donnant nais-

sance à $2J + 1$ sous-niveaux (voir HERZBERG, II, p. 42).

Corrections de non-rigidité. — Dans la molécule, la liaison des atomes est élastique et non pas rigide D'où une déformation due à la force centrifuge qui affecte les moments d'inertie. Il faut prévoir des termes correctifs dans les expressions des niveaux de rotation pure. Ainsi :

a) **M. L.** :

$$E(J)/hc = BJ(J+1) - D\,J^2(J+1)^2 \qquad (7)$$

à des termes d'ordre supérieur près ($D \ll B$). Par exemple, pour une molécule diatomique vibrant à la fréquence ω : $D = 4\,B^3/\omega^2$.

b) **R. S.** :

$$E(J, K)/hc = BJ(J+1) + (A - B)\,K^2 - D_J\,J^2(J+1)^2 - D_{JK}\,J(J+1)\,K^2 - D_K\,K^4 \qquad (8)$$

Enfin, eu égard aux liaisons élastiques, il peut être nécessaire de tenir compte des vibrations des atomes qui constituent la molécule (spectres de rotation-vibration). Les fréquences des vibrations étant beaucoup plus élevées sur les fréquences de rotation, on peut remplacer les coefficients B, D... des formules précédentes par des valeurs moyennes. Ainsi, pour une molécule diatomique dans l'état vibratoire v (entier) :

$$B_v = B_e - \alpha(v + \tfrac{1}{2}), \quad D_v = D_e + \beta(v + \tfrac{1}{2}) \qquad (9)$$

à des termes d'ordre supérieur près. B_e, D_e sont les valeurs d'équilibre des paramètres. Pour une molécule linéaire polyatomique, on a plus généralement :

$$B_{(v_1 v_2 \ldots)} = B_e - \alpha_1(v_1 + \tfrac{1}{2}) - \alpha_2(v_2 + \tfrac{1}{2}) - \ldots \qquad (10)$$

Enfin, pour un **R. S.**, on écrira de façon analogue :

$$B_{(v_1 v_2 \ldots)} = B_e - \Sigma\,\alpha_i^B(v_i + \tfrac{1}{2}) \qquad (11)$$
$$A_{(v_1 v_2 \ldots)} = A_e - \Sigma\,\alpha_i^A(v_i + \tfrac{1}{2})$$

au moins pour les états de vibration non dégénérés.

On a également envisagé pour le **R. A.** la déformation centrifuge (HERZBERG, II, p. 50) et l'interaction des états rotation-vibration (HERZBERG, II, p. 460).

Raies d'inversion. — Le cas de la molécule d'ammoniac doit être mis à part non seulement en raison du rôle qu'elle a joué dans la naissance et le développement ultérieur de la spectroscopie hertzienne, mais aussi en raison de l'origine des raies intenses observées dans la bande K. L'atome d'azote n'est pas situé dans le plan des trois atomes d'hydrogène. Il peut occuper deux positions d'équilibre symétriques par rapport à ce plan. La force élastique qui lie N au reste de la molécule dérive alors d'un potentiel qui admet deux minima symétriques (par rapport à la distance de N au plan des trois H prise comme variable). Il se produit alors par effet tunnel à travers la montagne de potentiel comprise entre les positions d'équilibre un dédoublement des niveaux de vibration avec transition permise entre les sous-niveaux ainsi obtenus. Il se trouve que les deux premiers sont suffisamment rapprochés pour que l'absorption correspondante tombe dans la bande hertzienne K. La structure fine, maintenant classique, observée dans cette bande, provient des différents états de rotation du **R. S.** qu'est la molécule de NH_3.

Torsion des molécules. — Des oscillations de torsion consistant dans le mouvement d'une partie de la molécule par rapport au reste de la molécule sont une autre source de complication des spectres. Un exemple typique est celui de l'alcool méthylique où le groupe hydroxyle peut tourner autour de l'axe du groupe méthyle. La décomposition des niveaux a la même origine que ci-dessus. Si la partie « fixe » admet un axe d'ordre n, la partie mobile pourra occuper n positions d'équilibre, d'où un potentiel à n minima et par conséquent décomposition de chaque niveau en n sous-niveaux par effet tunnel.

Détermination de la structure des molécules. — Il est évident que la structure d'une molécule est d'autant plus difficile à déterminer que celle-ci est plus complexe depuis la **M. D.** au **R. A.** Les distances et angles de la figure formée par les divers noyaux sont calculés à partir des moments d'inertie principaux, c'est-à-dire des paramètres A, B, C.

a) **M. D.** : il n'y a qu'une seule inconnue : la distance entre les deux noyaux. Il suffit de connaître le moment d'inertie par rapport à un axe perpendiculaire au centre de gravité à la ligne des noyaux. Toutefois, peu de **M. D.** absorbent dans la gamme hertzienne ultracourte (I Cl, F Cl, Br Cl, Br F, NO, CO...). Il est évidemment nécessaire de connaître les masses des atomes qui constituent la molécule. Une substitution isotopique a pour effet un déplacement énorme des raies : quelques centaines de MHz. D'où, pour quelques atomes au moins, une spectroscopie de masse extrêmement sensible (voir plus loin).

b) **M. L.** et **R. S.** : on ne dispose alors que de un ou deux moments d'inertie (B ou A et B), c'est-à-dire d'un nombre de données insuffisant par rapport au nombre de distances et d'angles à déterminer. Au moyen de substitutions isotopiques systématiques, on augmente le nombre des données.

La **M. L.** *O.C.S* s'est particulièrement bien prêtée à l'emploi de la méthode (TOWNES, HOLDEN et MERRITT, *Phys. Rev.*, **74**, 1948, p. 1113). Sept molécules isotopiques, $O^{16}C^{12}S^{32}$, $O^{16}C^{12}S^{33}$, $O^{16}C^{12}S^{34}$,

$O^{16}C^{13}S^{32}$, $O^{16}C^{13}S^{34}$, $O^{16}C^{14}S^{32}$, $O^{18}C^{12}S^{32}$ fournissent des données surabondantes pour le calcul de deux distances interatomiques. On en profite pour vérifier que les diverses molécules ont pratiquement la même structure ou pour faire de la spectroscopie de masse. Une telle surabondance est cependant exceptionnelle. Il n'est même pas toujours possible de disposer du nombre nécessaire de données. On en est alors réduit à une estimation de certaines des inconnues, soit grâce aux résultats d'une technique différente, la diffraction électronique, par exemple, soit en s'inspirant de la structure connue d'une molécule analogue. Dans une étude récente sur les dérivés bromés et iodés du fluoroforme, Gordy et Sheridan sont ainsi partis de cette dernière molécule (*Journ. Chem. Phys.*, **20**, 1952, p. 591). Pour déterminer la structure de CF_3 Br, disposant des molécules en Br^{79} et Br^{81}, ils ont assumé à l'angle $\widehat{FCF}$ la même valeur que pour CF_3H (108°). Mais pour CF_3 I, ne disposant que d'une seule molécule, ils se sont en outre fixé la distance C-F = 1,332 Å.

c) **R. A.** : la classe des **M. L.** et des **R. S.** est forcément restreinte. Il est clair que l'étude de ces molécules s'épuise rapidement à mesure que la spectroscopie hertzienne se développe. Dans la phase actuelle des études de structures, on est passé à peu près exclusivement à l'analyse des **R. A.** dont la classe comprend la presque totalité des molécules.

L'interprétation des spectres est extrêmement pénible en raison de l'impossibilité d'exprimer explicitement les niveaux de rotation. Les calculs sont extrêmement pénibles. Ils sont plus simples dans le cas des rotateurs qui ne sont que légèrement asymétriques. C'est pourquoi ce type de molécules est plus particulièrement étudié (ainsi récemment, la molécule presque « sphérique » SO_2 F_2, Fristrom, *Journ. Chem. Phys.*, **20**, 1952, p. 1).

Les **R. A.** ont été discutés depuis longtemps par les spectroscopistes de l'infrarouge (Herzberg, II, p. 42). On a, par exemple, exprimé les niveaux de rotation sous la forme :

$$\frac{E}{hc} = \tfrac{1}{2}(A + C)\,J(J + 1) + \tfrac{1}{2}(A - C)\,f(J, \tau, \varkappa) \qquad (12)$$

où f est une fonction du paramètre :

$$\varkappa = \frac{2B - (A + C)}{A - C} \quad (13) \quad (\text{B entre A et C})$$

extrêmement compliquée quoique algébrique. L'entier τ prend, pour chaque J, les 2 J + 1 valeurs : — J, — (J — 1), ..., J.

Des tables de f ont été construites pour J = 1, 2, ..., 11 et $\varkappa = \mp 1$ (**R. S.**), — 0,9, — ..., — 0,1,0 (1943). Quoique considérées comme insuffisantes pour la spectroscopie en microondes, elles ont rendu de grands services.

Cependant, l'utilisation des grandes machines à calculer électroniques est appelée à modifier rapidement cet état de choses. On a signalé il y a quelques mois une extension des tables existantes (Hicks, Turner et Widule, *Journ. Chem. Phys.*, **21**, 1953, p. 564). Avec soixante heures de travail de la machine EDVAC, on a calculé f, pour $\varkappa$ de centième en centième de 0 à 1, avec sept décimales pour J de 0 à 5 et six décimales pour J de 6 à 12. Les mêmes auteurs signalent, en outre, le calcul des paramètres fondamentaux et par conséquent de $\varkappa$ pour 1.200 modèles présumés de la molécule d'éthylènimine C_2H_4NH au moyen d'une machine ORDVAC.

Restrictions. — La puissance de la spectroscopie en microondes (fréquences couramment mesurées à moins de 0,1 MHz = 1/300.000 cm^{-1}) peut faire présumer une extraordinaire précision dans la détermination des structures de molécules. La réalité est plus humble du fait du retard des résultats théoriques actuels par rapport aux moyens expérimentaux.

a) Le calcul des moments d'inertie nécessite l'emploi des constantes fondamentales (voir (3)). La constante de Planck, en particulier, n'est donnée par Birge qu'à 3.10^{-4} près : [6,624(2) ± 0,002 (4)] × 10^{-27}.

b) La vibration des molécules introduit une énergie de « point-zéro » [voir (9) à (11)] non nulle. Les moments d'inertie qu'on obtient correspondent aux états vibratoires de plus bas niveau, mais non aux états d'équilibre. Dans quelques cas simples (molécules diatomiques Br F, Cl F), on parvient, par extrapolation, à évaluer les moments d'inertie d'équilibre. On estime que les distances interatomiques restent connues à quelques millièmes d'angström près, soit une précision cinq fois supérieure à celle qu'on escompte de la diffraction des électrons.

c) La méthode des substitutions isotopiques est d'autant moins sensible que l'atome remplacé est plus voisin du centre de gravité de la molécule.

d) Le premier travail après l'enregistrement d'un spectre consiste à déterminer les nombres quantiques qui définissent les diverses transitions. En effet, ces nombres interviennent au même titre que les paramètres principaux A, B, C dans les expressions quantiques des niveaux d'énergie.

Les **M. L.** et les **R. S.** donnent lieu à des spectres assez simples pour qu'on puisse partir d'une structure approchée dont on calcule le spectre. Le spectre approché est suffisamment semblable au spectre observé (il est utile de calculer également les intensités des raies) pour qu'il fournisse les nombres quantiques cherchés. La méthode peut réussir avec

des rotateurs légèrement asymétriques (exemple : chlorure de vinyle : Goldstein et Bragg, *Phys. Rev.*, **75**, 1949, p. 1453).

En revanche, les spectres des **R. A.** sont compliqués et très sensibles à une modification de la structure de la molécule. L'emploi des machines électroniques (voir ci-dessus) apportera une solution neuve et systématique au problème.

Dans les cas difficiles, on a tiré un grand parti de l'effet Stark (voir ci-après). La méthode réussit lorsque les nombres quantiques cherchés sont assez petits — ou le spectroscope suffisamment résolutif — pour qu'on puisse observer le nombre, l'espacement et les intensités relatives des composantes Stark d'une raie déterminée. La méthode a été utilisée pour les molécules H_2O, HDO, SO_2, par exemple.

L'analyse des structures hyperfines (voir ci-après) peut également aider à la détermination des nombres quantiques (exemple : CH_2CFCl : Bragg, Madison et Sharbaugh, *Phys. Rev.*, **77**, 1950, p. 148).

Un exemple intéressant de structure déterminée par la spectroscopie hertzienne est celui du bromodiborane : B_2H_5 Br (Cornwell, *Journ. Chem. Phys.*, **18**, 1950, p. 1118). On avait à choisir entre les deux structures :

```
H       Br      H            Br      H       H
  >B<      >B<        et        >B<     >B<
H       H       H            H       H       H
       (a)                          (b)
```

Avec les deux isotopes B^{10} et B^{11}, (*a*) donne lieu à trois molécules isotopiques (B^{10}-B^{11} est symétrique de B^{11}-B^{10}), (*b*) à quatre. La spectroscopie a permis de trancher en faveur du modèle (*b*). L'étude du spectre de la molécule montre en outre que les deux H intermédiaires sont situés de part et d'autre du plan contenant les six autres atomes et que leur distance est 2,0 ± 0,2 Å. Signalons que la spectroscopie hertzienne présente l'avantage, par rapport à la diffraction des électrons ou les rayons X, de localiser les atomes d'hydrogène.

MOMENTS DIPOLAIRES.

Effet Stark. — Une méthode générale de détermination des moments dipolaires par la spectroscopie hertzienne consiste à utiliser l'effet Stark. Celui-ci consiste dans une décomposition des niveaux de rotation due à l'interaction entre le moment dipolaire électrique des molécules et un champ électrique uniforme extérieur. Bien que les premières recherches sur l'effet Stark moléculaire soient déjà anciennes (1926), il semble que seule la spectroscopie en microondes ait donné lieu à d'importantes applications : détermination des transitions de rotation, mesure des moments dipolaires, modulation des raies d'absorption.

La théorie de l'effet Stark pour les **R. S.** a d'abord été faite par de Kronig (*Proc. Nat. Acad. Sc.*, **12**, 1926, p. 608), Manneback (*Physik Z.*, **28**, 1927, p. 72), Debye et Manneback (*Nature*, **119**, 1927, p. 83). Elle a été étendue aux rotateurs faiblement asymétriques par Penney (*Phil. Mag.*, **11**, 1931, p. 602), puis reprise par Golden et Wilson Jr (*Journ. Chem. Phys.*, **16**, 1948, p. 669). On a ensuite étudié le problème de l'effet Stark dans le cas où un ou plusieurs noyaux ont des moments quadrupolaires, c'est-à-dire le problème de l'effet Stark avec structure hyperfine. Le cas des **M. L.** a été envisagé par Fano (*Journ. Res. Nat. Bur. Stand.*, **40**, 1948, p. 215) et Karplus et Sharbaugh (*Phys. Rev.*, **75**, 1949, p. 889). Celui du **R. S.** par Low et Townes (*Phys. Rev.*, **76**, 1949, p. 1295) et Cœster (*Phys. Rev.*, **77**, 1950, p. 454). Tout récemment, Mizushima a considéré le cas du **R. A.** (*Journ. Chem. Phys.*, **21**, 1953, p. 539).

Rappelons que pour le **R. S.** le niveau non perturbé E(J, K) donné par (6) devient, sous l'action du champ électrique uniforme $\mathcal{E}$, E(J, K, M) tel que, μ désignant le moment dipolaire :

$$\frac{1}{hc}[E(J, K, M) - E(J, K)] = \mathcal{E}\,\mu\,\Phi_1(J, K, M) + \mathcal{E}^2\mu^2\,\Phi_2(J, K, M) \qquad (14)$$

où :

$$\Phi_1 = -\frac{KM}{J(J+1)} \qquad (15)$$

$$\Phi_2 = \frac{\left[\frac{3K^2}{J(J+1)} - 1\right]\left[\frac{3M^2}{J(J+1)} - 1\right]}{2B(2J-1)(2J+3)} - \frac{K^2M^2}{2BJ^3(J+1)^3}$$

avec :

$$\Phi_1(0, 0, 0) = 0, \qquad \Phi_2(0, 0, 0) = -\frac{1}{6B}$$

$M\hbar$ est la composante de $\vec{J}$ sur $\vec{\mathcal{E}}$: $|M| \leq J$. Le terme du premier ordre correspond à l'orientation du moment dipolaire dans le champ $\mathcal{E}$, le terme du deuxième ordre au moment induit par le champ.

Les raies Stark résultent de l'application de la règle de sélection : $M' = M$ lorsque $\vec{\mathcal{E}}$ est parallèle au champ électrique de l'onde ultracourte (c'est le cas du spectroscope à modulation Stark). Sinon, $M' = M \pm 1$.

Pour une **M. L.** dans l'état Σ, il n'apparaît qu'un effet du deuxième ordre :

$$\frac{1}{hc}[E(J, M) - E(J)] = \mathcal{E}^2\mu^2\,\Phi(J, M) \qquad (16)$$

où :

$$\Phi(J, M) = \frac{1 - \frac{3 M^2}{J(J+1)}}{2 B (2J-1)(2J+3)} \qquad \Phi(0, 0) = -\frac{1}{6 B} \tag{17}$$

(on fait K = 0 dans (15)).

Moments dipolaires. — La théorie de l'effet Stark ayant été établie pour le modèle de molécule étudié, il suffit d'appliquer un champ *connu* et de disposer d'un spectroscope de pouvoir séparateur suffisant. Une séparation des composantes Stark de quelques MHz nécessite couramment des champs d'un millier de V/cm. Ainsi pour la première détermination de μ, celle de OCS, Dakin, Good et Coles ont observé deux composantes de la raie 24.325,9 MHz séparées de 3,5 MHz pour un champ de 1.070 V/cm (*Phys. Rev.*, **70**, 1946, p. 560). Pour la raie 22.235,2 MHz de H_2O, Strandberg et ses collaborateurs ont appliqué un champ de 7.500 V/cm pour une séparation de 10 MHz (*Phys. Rev.*, **73**, 1948, p. 92). Pour $J > 10$, le spectre Stark devient trop complexe et ne peut guère être résolu. La difficulté de la méthode réside dans l'estimation du champ $\mathcal{E}$, qui n'est pas tout à fait uniforme dans le montage décrit au début de cet exposé. On peut commettre une erreur de ± 2 %. On considère généralement qu'on ne peut avoir μ à moins de 1 % près.

L'intérêt de la spectroscopie hertzienne est qu'on mesure le moment dipolaire d'une espèce moléculaire parfaitement définie dans des états de rotation-vibration bien définis, et non plus quelque valeur moyenne. La pression est faible, ce qui réduit les interactions dipolaires.

La sensibilité de la méthode est telle qu'on a pu analyser de près le rôle des substitutions isotopiques sans enrichissement artificiel et celui des vibrations de la molécule. Les **M. L.** OCS et OCSe se sont bien prêtées à cette étude. La mesure de Dakin,... avait fourni μ = 0,72 unités Debye (10^{-18} C.G.S.). En 1928, par l'intermédiaire de la constante diélectrique de OCS, on avait trouvé 0,68. La mesure reprise en 1948 avec soin (Jelatis, *Journ. Appl. Phys.*, **19**, 1948, p. 419) a confirmé le premier résultat cité : 0,720 ± 0,005. Des mesures précises ont été faites par l'équipe de Strandberg et par Schulman et Townes (*Phys. Rev.*, **77**, 1950, p. 500). Ces derniers ont donné pour $O^{16}C^{12}S^{32}$: μ = 0,7085 ± 0,004, la variation du moment dipolaire étant inférieure à 0,2 % lorsqu'on passe aux molécules isotopiques $O^{16}C^{12}S^{34}$ et $O^{16}C^{13}S^{32}$. En vibration de flexion $v_2 = 1$, μ diminue 0,700 ± 0,004.

Le rôle négligeable des substitutions isotopiques et celui, important, des vibrations, a été confirmé sur la **M. L.** OCSe (Strandberg, Wentink et Hill, *Phys. Rev.*, **75**, 1949, p. 827). On a pour $O^{16}C^{12}Se^{80}$: μ = 0,754 pour l'état vibratoire : $v_1 = 0$, $v_2 = 0$, $v_3 = 0$, μ = 0,728 pour $v_1 = 1$, $v_2 = 0$, $v_3 = 0$ et μ = 0,730 pour $v_1 = 0$, $v_2 = 1$, $v_3 = 0$. La molécule $O^{16}S^{12}Se^{78}$ fournit les mêmes valeurs à 0,1 % près, la raison étant que Se se déplace peu et que l'écart de masse relatif est faible.

Signalons pour terminer que le moment dipolaire figure dans l'expression du coefficient d'absorption à une fréquence de résonance. Lorsqu'on suppose que les collisions molécules sont la cause prédominante d'élargissement des raies, ce coefficient est proportionnel à μ^2. Malheureusement, sa mesure, ou ce qui revient au même, celle de l'intensité des raies, est très difficile. On estime, qu'avec grand soin, on ne peut guère avoir celle-ci à moins de 5 %. La détermination du moment dipolaire par cette méthode est donc moins précise que par l'effet Stark.

CARACTÉRISTIQUES NUCLÉAIRES.

La spectroscopie hertzienne, dont le domaine est celui des transitions entre niveaux très voisins, est particulièrement adaptée à la détermination de certaines caractéristiques du noyau : *spins, moments magnétiques, moments quadrupolaires nucléaires.* Sa grande sensibilité permet, en outre, certaines déterminations relatives des masses nucléaires.

Spectroscopie de masse. — La spectroscopie en microondes a été utilisée avec succès pour comparer les nombres de masse et les abondances des isotopes de certains éléments. Les **M. D.** I Cl (Townes, Merritt et Wright, *Phys. Rev.*, **73**, 1948, p. 1334), F Cl (Gilbert, Roberts et Griswold, *Phys. Rev.*, **76**, 1949, p. 1721), la **M. L.** Cl C N (Townes, *Physica*, **17**, 1951, p. 354) ont permis de comparer les masses de Cl^{35} et Cl^{37}. La comparaison avec les résultats obtenus par d'autres méthodes est intéressante. Voici, d'après Townes, un tableau comparatif :

Méthode	Rapport Cl^{35}/Cl^{37}
Spectroscopie de masse (1937)	0,9459 806 ± 0,0000 300
Spectroscopie de masse (1940)	— 452 ± — 65
Réaction nucléaire (1940)	— 893 ± — 110
Spectr. hertzienne : I Cl	— 891 ± — 50
F Cl	— 775 ± — 40
Cl CN	— 906 ± — 120

La concordance est remarquable sauf pour la 2e détermination (Okuda,...). Townes estime qu'elle est probablement erronée.

Comme molécules polyatomiques, on n'a utilisé que des **M. L.** du type *X-Y-Z*. Les corrections sont

délicates. Il faut tenir compte des vibrations. Les paramètres α_i [voir (10)] dépendent des fréquences de vibration et des forces élastiques entre les atomes. Ils changent dans une substitution isotopique. On peut cependant obtenir des résultats approchés intéressants. Avec trois molécules isotopiques X_1-Y-Z X_2-Y-Z, X_3-Y-Z, on peut évaluer le rapport : $(m_1 - m_2)/(m_1 - m_3)$ où m_i est la masse de l'atome X_i. Ainsi, partant de S^{32}, S^{36}, O^{16}, O^{18} de OCS, on a évalué par cette méthode les masses de S^{33}, S^{36}, O^{17}. De même, à partir de Se^{76} et Se^{80} de OCSe, on a déterminé les masses de Se^A pour A = 74, 77, 78, 82...

Structures hyperfines. — La plupart des molécules sont dans un état fondamental $^1\Sigma$ où les interactions entre moments magnétiques nucléaires et champ magnétique de la molécule sont très faibles (de l'ordre du kHz) (une exception importante est celle de O_2 dans l'état $^3\Sigma$). En revanche, l'interaction entre le moment quadrupolaire électrique d'un noyau et le champ électrique créé par le reste de la molécule est du même ordre que dans le cas atomique (de l'ordre du MHz). Cet effet est alors prédominant et est facilement observé en spectroscopie en microondes.

L'étude théorique de cette interaction a été faite par CASIMIR pour le cas atomique (1936). Elle a été étendue aux **M. L.** (KELLOGG, RABI, RAMSEY et ZACHARIAS, *Phys. Rev.*, **57**, 1940, p. 677), aux **R. S.** (COLES et GOOD, *Phys. Rev.*, **70**, 1946, p. 979 et VAN VLECK, *Phys. Rev.*, **71**, 1947, p. 468), aux **R. A.** (KNIGHT et FELD, *Phys. Rev.*, **74**, 1948, p. 354 et BRAGG, *Phys. Rev.*, **74**, 1948, p. 533). Le cas où au moins deux noyaux interviennent dans l'interaction a été traité par BARDEEN et TOWNES (*Phys. Rev.*, **72**, 1948, p. 97). Enfin, certains écarts de l'ordre du MHz ont pu être constatés sur ICN et CH I. On en a rendu compte par un effet du 2e ordre (BARDEEN et TOWNES, *Phys. Rev.*, **73**, 1948, p. 1204 ; GILLIAM, EDWARDS et GORDY, *Phys. Rev.*, **73**, 1948, p. 635).

Rappelons que l'énergie d'interaction entre un moment quadrupolaire nucléaire et le champ électrique de la molécule a pour expression dans le cas de la **M. L.** et du **R. S.** :

$$\Delta E = e\,Q\,q\left[\frac{3\ K^2}{J(J+1)} - 1\right]\Phi\ (I,\ J) \qquad (18)$$

e : charge de l'électron. Q : moment quadrupolaire nucléaire $= \int_{\text{noyau}} \rho_n\, r^2\,(3\cos^2\theta - 1)\,d\tau_n$, la direction $\theta = 0$ étant celle du spin nucléaire $\vec{I}$. Q caractérise le défaut de sphéricité de la répartition des charges nucléaires. Il est >0 ou <0 selon que le noyau est « allongé » ou « aplati ». $q = -\frac{\partial Ez}{\partial z} = \frac{\partial^2 V}{\partial z^2}$ où V est le potentiel scalaire du reste de la molécule au centre du noyau. La dérivée est prise dans la direction z de l'axe de la molécule.

Φ appelé *fonction de Casimir* est l'expression :

$$\Phi = \frac{\frac{3}{4}\,C(C+1) - I(I+1)\,J(J+1)}{2\,I(2\,I-1)(2\,J-1)(2\,J+3)} \qquad (19)$$

où :

$$C = F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)$$

et où F est le spin total $\vec{J} + \vec{I}$: $|I - J| \leq F \leq I + J$
$\Delta E = 0$ pour $I = 0$ ou $I = 1/2$.

Le produit eQq est le *coefficient de couplage quadrupolaire*. On peut l'exprimer en MHz.

Dans le cas du **R. A.**, il faut envisager deux coefficients de couplage : $eQ\,\frac{\partial^2 V}{\partial a^2}$, $eQ\,\frac{\partial^2 V}{\partial^2 b}$ relativement aux directions respectives du petit et du moyen axes d'inertie.

La fonction de CASIMIR a été tabulée pour J de 1 à 10 et I de 1 à 9/2 (KISLIUK et TOWNES, *Molecular microwave spectra tables*, p. 116).

Spins nucléaires. — La spectroscopie en microondes se prête remarquablement à la détermination des spins nucléaires en raison de la grande sensibilité de l'aspect du spectre en fonction des valeurs de I. La structure hyperfine relative à une certaine transition est calculée (position et intensité *relatives* des diverses composantes) pour diverses valeurs présumées de I. La comparaison avec le spectre observé permet de décider sans ambiguïté de la valeur du spin. La détermination est particulièrement aisée pour les noyaux entrant dans une **M. L.** L'analyse de la structure hyperfine de la raie $J = 1 \rightarrow 2$ de $O^{16}C^{12}S^{33}$ (vers 24.020 MHz) a permis ainsi à TOWNES et GESCHWIND d'assigner à S^{33} le spin $I = 3/2$ (*Phys. Rev.*, **74**, 1948, p. 626). Les structures hyperfines des **R. S.** sont plus complexes en raison de la présence d'un nombre quantique supplémentaire : K. LIVINGSTON, GILLIAM et GORDY ont déduit de la structure hyperfine de la raie $J = 2 \rightarrow 3$ (avec K = 0, 1, 2) de CH_3I^{129} (vers 45.000 MHz) le spin de I^{129} : 7/2 (*Phys. Rev.*, **76**, 1949, p. 149). L'étude du cas de deux noyaux en interaction avec le champ de la molécule est difficile et nécessite un spectroscope à haute résolution. La transition $J = 1 \rightarrow 2$ de $Cl^{35}C^{12}N^{14}$ vers 23.885 MHz (deux noyaux actifs : Cl et N) a permis d'assigner à Cl^{35} le spin 3/2 (TOWNES, HOLDEN, BARDEEN et MERRITT, *Phys. Rev.*, **71**, 1947, p. 644), valeur confirmée en haute résolution (TOWNES, HOLDEN et MERRITT, *Phys. Rev.*, **74**, 1948, p. 113). La spectroscopie de bande optique avait fourni la valeur 5/2. Depuis, un grand nombre de spins nucléaires ont été déterminés par cette méthode. Certaines valeurs déjà connues ont pu

être vérifiées, d'autres ont été obtenues pour la première fois.

Le cas des spins inférieurs à 1 est plus délicat à discuter. On peut essayer d'appliquer la règle d'alternance des intensités. L'absence de structure hyperfine est un critère négatif en raison des autres facteurs qui figurent dans (18). Un exemple intéressant est celui de O^{17}. On n'avait d'abord pas observé de structure hyperfine pour $O^{17}C^{12}S^{32}$, ce qui avait fait présumer un spin 1/2 (nombre de masse 17 impair). Or, GESCHWIND a pu, récemment, mettre en évidence une telle structure (transition $J = 1 \rightarrow 2$) grâce à son spectroscope à haute résolution (voir plus haut) et assigner à O^{17} le spin 5/2 (*Phys. Rev.*, **85**, 1952, p. 474).

Coefficients de couplage quadrupolaire. — Le coefficient de couplage quadrupolaire $e\,Q\,q$ est déterminé par la mesure des écartements des composantes hyperfines. Cette détermination est associée à celle du spin nucléaire. I est déduit de l'aspect du spectre hyperfin, eQq de son échelle. Pour obtenir Q, il est nécessaire de connaître $q = \frac{\partial^2 V}{\partial z^2}$. Or, la connaissance du champ électrique moléculaire au centre du noyau est un problème d'une extrême difficulté qui n'a pu être résolu que pour la molécule d'hydrogène. On peut toutefois obtenir des renseignements relatifs.

a) Dans une substitution isotopique, la variation de q est faible (0,1 %). On peut alors obtenir le rapport des Q de deux isotopes. Exemple : $Br^{79}/Br^{81} = 1{,}197 \pm 0{,}0008$, $Cl^{35}/Cl^{37} = 1{,}2684 \pm 0{,}0003$, $B^{10}/B^{11} = 2{,}2 \pm 0{,}1$.

b) La considération du même noyau dans différentes molécules permet, inversement, de comparer les différents coefficients q, donc de mettre en évidence des différences de structures électroniques des molécules. Voici des exemples intéressants (TOWNES et DAILEY, *Journ. of Chem. Phys.*, **17**, 1949, p. 782). Le noyau de Cl^{35} donne dans ICl, Cl CN, CH_3Cl des valeurs du coefficient de couplage voisines de — 80 MHz. Dans Na Cl, la méthode des jets moléculaires conduit à une valeur inférieure à 1. Dans les premiers cas, les liaisons de Cl sont covalentes, dans le dernier la liaison est ionique. De même pour N^{14}. Les molécules NH_3, HCN, CH_3CN, BrCN, où la liaison de N est triple, on a eQq voisin de — 4 MHz. Dans les deux cas connus de liaison quadruple : CH_3 NC et N_2O (N central), on a moins de 0,5 MHz. Il apparaît donc une relation étroite entre les coefficients de couplage quadrupolaire et la nature des liaisons chimiques. TOWNES et DAILEY proposent l'explication suivante :

Dans le calcul de q :

1. — Les couches complètes non perturbées de l'atome intéressé ont une symétrie sphérique autour du noyau.

2. — Les électrons et noyaux des autres atomes sont éloignés du noyau précédent. En outre, leurs actions de signe contraire se compensent sensiblement.

La contribution des charges de 1 et de 2 est donc faible.

3. — Il reste les électrons de la couche de valence du premier atome pourvu que celle-ci ne soit pas complète. Cependant, un électron s a une fonction d'onde dont la symétrie est sphérique. Les électrons d, f,... ont peu d'action sur le noyau du fait de leur faible pénétration.

En définitive, on peut estimer que la principale contribution au calcul du coefficient q est due aux électrons p de la couche de valence. Celle-ci devient complète dans une liaison ionique (ou dans le cas de N à liaison quadruple) et le coefficient de couplage est faible. Dans une liaison covalente, la contribution des électrons p de liaison reste prédominante. On peut même considérer le coefficient de couplage comme une estimation quantitative du caractère des liaisons chimiques. La spectroscopie hertzienne apporte ainsi une intéressante contribution à la théorie de la valence (WILSON, *Ann. New-York Ac. Sc.*, *loc. cit.*, p. 943).

Signalons le développement récent de nouvelles méthodes de détermination du coefficient de couplage quadrupolaire utilisant des transitions entre les composantes hyperfines elles-mêmes. Ces transitions sont observées sur des échantillons solides dans la région hertzienne usuelle (20 à 55 MHz pour les composés chlorés, 200 à 700 pour les composés iodés,...) (voir LIVINGSTON, *Ann. N. Y. Ac. Sc.*, *loc. cit.*, p. 800).

Moments quadrupolaires nucléaires. — La discussion de TOWNES et DAILEY fournit dans les cas simples une méthode d'estimation du coefficient q. D'où la possibilité d'obtenir des ordres de grandeur des moments Q. TOWNES a ainsi obtenu pour Cl^{35} : $-0{,}067 \times 10^{-24}$ cm, pour N^{14} : $0{,}02 \times 10^{-24}$ cm,... Rappelons que même la seule connaissance du signe de Q est un renseignement utile (forme du noyau). Parmi les déterminations récentes, mentionnons celle de O^{17} par GESCHWIND : $eQq = -1{,}32 \pm 0{,}07$, $Q = -5 \times 10^{-27}$.

Moments magnétiques. — La spectroscopie hertzienne peut permettre d'accéder, par l'effet ZEEMAN, aux moments magnétiques moléculaires ou nucléaires. Pour les molécules $^1\Sigma$, la contribution des orbites et des spins électroniques — de l'ordre du magnéton de BOHR — est négligeable. On peut alors déceler

les moments associés à la rotation de la molécule et aux spins nucléaires — de l'ordre du magnéton nucléaire.

Dans un champ magnétique H, la décomposition ZEEMAN des niveaux de rotation est définie par :

$$\Delta E = - M g \mu_0 H \qquad (20)$$

$|M| \leq F$, g = rapport gyromagnétique, μ_0 : magnéton nucléaire $= \frac{e_{(prot.)}}{2 m_{(prot.)} c} \hbar$.

Lorsqu'un noyau de rapport gyromagnétique g_n est couplé à la rotation $\vec{J}$ (facteur g_m de la molécule) :

$$g = \alpha_J g_m + \alpha_I g_n \qquad (21)$$

où :

$$\alpha_J = 1 - \alpha_I = \frac{F(F+1) + J(J+1) - I(I+1)}{2 F(F+1)} \qquad (22)$$

Les transitions sont régies par les règles de sélection $\Delta M = 0$ (transition π) $\Delta M = \pm 1$ (transition σ).

L'étude de la décomposition ZEEMAN permet alors de déterminer les rapports g_m et g_n. Lorsque l'onde est polarisée rectilignement, le spectre ZEEMAN est symétrique. On ne peut déterminer que les valeurs absolues et le signe relatif de ces rapports. Avec une onde polarisée circulairement, on a pu observer des spectres hertziens dyssymétriques et déterminer les deux signes (JEN, *Ann. N. Y. Ac. Sc.*, **55,** 1952, p. 822).

L'étude de l'effet ZEEMAN en spectroscopie hertzienne a été systématiquement poursuivie par JEN de l'Université Harvard. JEN a pu confirmer les facteurs g nucléaires de N^{14} (dans NH_3), Cl^{35} (dans CH_3Cl) et déterminer celui de S^{33} (dans OCS). Un cas difficile, celui de I^{129}, a été résolu au moyen de CH_3I par GORDY, GILLIAM et LIVINGSTONE, (*Phys. Rev.*, **76,** 1949, p. 443). Enfin, on peut rappeler l'activité du groupe du M.I.T. Une théorie du moment magnétique de rotation dans les molécules $^1\Sigma$ a été publiée par ESHBACH et STRANDBERG (*Phys. Rev.*, **85,** 1952, p. 24) avec application à l'effet ZEEMAN sur la **M. L.** OCS et le **R. S.** NH_3. Ces mêmes auteurs et HILLGER ont ensuite repris le cas de S^{33} et précisé le moment nucléaire : $0{,}633 \pm 0{,}010 \ \mu_0$ (*Phys. Rev.*, **85,** 1952, p. 532).

—

DISCUSSION

M. Gordy. — Je voudrais ajouter quelques remarques à l'excellent aperçu que le Professeur ROUBINE a tracé de la spectroscopie en micro-ondes. Tout d'abord, je voudrais insister sur l'intérêt que présente les mesures en longueur d'ondes millimétriques. Il existe actuellement des instruments et des méthodes permettant des mesures spectrales précises allant jusqu'à des longueurs d'ondes de 1 mm. Or, les spectres moléculaires ne possèdent pas seulement dans la zone millimétrique un nombre de raies plus considérable, mais ces raies sont encore d'une intensité plus grande que celles situées dans la zone centimétrique. En effet, les raies de rotation pure de molécules linéaires et de toupies symétriques augmentent approximativement comme le cube de la fréquence. D'autre part, les mesures en zone millimétrique, où l'effet quadrupolaire nucléaire sur les spectres de rotation est souvent négligeable, permettent la détermination des dimensions moléculaires sans faire intervenir la difficulté souvent insurmontable de l'analyse de la structure hyperfine. Citons comme exemple l'évaluation correcte de la structure moléculaire du bromoforme à partir des transitions à J élevé, situées en zone millimétrique, évaluation effectuée sans l'analyse de la structure hyperfine. Pourtant, la constante de couplage quadrupolaire du brome dans le bromoforme est probablement très grande, de l'ordre de 600 Mc. Ce grand couplage ne produit néanmoins que de faibles effets sur les raies millimétriques car le dédoublement décroît rapidement lorsque le nombre quantique rotationnel augmente.

Après avoir indiqué comment éviter les effets de couplage nucléaires quadrupolaires lorsqu'ils sont trop difficilement interprétables, j'insisterai sur l'importance des informations moléculaires que le chimiste peut obtenir à partir de ces effets nucléaires quadrupolaires. C'est l'interaction du noyau avec les électrons de la couche de valence, qui entraîne le dédoublement nucléaire quadrupolaire. Les couches électroniques intérieures, à cause de leur symétrie sphérique, n'entrent pas en interaction avec le moment électrique nucléaire quadrupolaire. Le noyau peut servir d'indicateur lorsqu'il s'agit d'obtenir des informations au sujet des électrons participant aux liaisons chimiques. Des données importantes ont été obtenues à partir du couplage quadrupolaire concernant l'hybridation des orbitales, leur caractère ionique et la résonance covalente (voir GORDY, SMITH et TRAMBARULO, *Microwave Spectroscopy*, John Wiley and Sons, 1953). On a récemment montré, en partant du couplage quadrupolaire du S^{33} (BURRUS et GORDY, *Phys. Rev.*, sous presse) que les orbitales des liaisons de S dans H_2S ne sont pas des orbitales p pures, mais possèdent approximativement un caractère à 15 % s et à 15 % d.

M. Bauer. — Evidemment, les considérations de M. GORDY sont très convaincantes. Mais les expériences de structure hyperfine donnent uniquement — dans le cas de H_2S par exemple — les valeurs $\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}$ et $\frac{\partial^2 V}{\partial y^2}$ *en un point.* Comment ces deux seules données permettent-elles, dans le cas général, de tirer des conclusions sur la forme des nuages électroniques ?

M. Gordy (à M. Bauer). — J'aurais dû mentionner que l'angle de valence aussi bien que les données relatives au couplage quadrupolaire ont été utilisées pour déduire que les orbitales de liaison de S dans H_2S ont le double caractère s et d.

M. Linnett. — Le Professeur GORDY vient d'interpréter l'asymétrie observée de la distribution électronique en termes d'hybridation des orbitales atomiques et des changements qui interviennent dans l'occupation et l'hybridation de ces orbitales. Il me semble qu'à la limite il existe en gros deux types d'hybridation. M. DAUDEL a indiqué dans son intervention (*) qu'il était possible de représenter par exemple deux électrons à spin parallèle dans les orbitales s et p, soit en termes d'orbitales atomiques de base, soit en termes de différentes orbitales hybrides, les deux formes du déterminant de la fonction d'onde ainsi obtenues étant identiques. Cependant, une telle repré-

(*) Discussion I, p. 11.

sentation ne tient compte ni de l'interaction entre les électrons dans un système poly-électronique, ni de la modification dans une molécule des orbitales atomiques par les atomes voisins. On peut également raisonner en termes d'hybridation pour ces effets. ROSEN, par exemple, utilise dans son calcul de H_2 la combinaison d'une orbitale 1 *s* avec une orbitale du type 2 *p* ; or, le couplage nucléaire quadrupolaire mesure surtout la configuration électronique dans l'entourage immédiat du noyau, tandis que des propriétés telles que le moment dipolaire sont reliées aux électrons éloignés du noyau. Lorsqu'on essaie de représenter une distorsion ou une modification par une hybridation avec une orbitale *d* par exemple, on perturbe la totalité du nuage électronique, aussi bien la partie rapprochée du noyau, que celle qui en est éloignée, et ceci d'une manière spécifique et peut-être incorrecte. Il me semble possible que les résultats obtenus par couplage nucléaire quadrupolaire ne puissent être reliés d'une manière simple à ceux obtenus à partir du moment dipolaire, etc... puisque ces données intéressent des parties différentes du nuage électronique.

M. Gordy (à M. Linnett). — Quel que soit le traitement mathématique des liaisons chimiques que l'on adopte, on utilise généralement dans ces calculs des fonctions d'onde atomiques ou plutôt des combinaisons de fonctions d'onde atomiques. Les données quadrupolaires nucléaires peuvent fournir des indications quant au choix approprié de ces fonctions d'onde. Puisque l'interaction quadrupolaire entre le noyau et un électron varie en raison inverse du cube de la distance de l'électron au noyau, la partie la plus importante de ce couplage provient des électrons suffisamment proches du noyau pour qu'on puisse les considérer comme se trouvant sur l'orbitale atomique de l'atome considéré. La liaison chimique intervient dans ce couplage surtout par son influence sur le remplissage des orbitales atomiques.

Depuis la rédaction du présent texte l'ouvrage fondamental suivant a paru : GORDY, SMITH, et TRAMBARULO « *Microwave Spectroscopy* », J. WILEY, New-York 1953. Il fait le point de la spectroscopie hertzienne jusqu'à novembre 1953.

LA LOCALISATION DES ATOMES D'HYDROGÈNE DANS LES STRUCTURES CRISTALLINES.

par E. GRISON

Poudrerie Nationale de Bergerac.

L'enregistrement des spectres de rayons X d'un cristal unique permet en principe de reconstituer, après de longs calculs, la répartition de la densité électronique dans la maille cristalline. Si la précision des expériences et la rigueur des calculs étaient parfaites, on pourrait rendre compte des détails les plus fins de cette répartition, et préciser non seulement la place des atomes, même des plus légers comme les hydrogènes, mais aussi la structure des liaisons interatomiques, et le nombre d'électrons qui s'y trouvent engagés.

Mais nos observations sont imprécises, et la densité électronique calculée d'après les données expérimentales n'est en réalité qu'une approximation plus ou moins grossière de la densité vraie. Il serait dangereux d'attribuer une signification à certains de ses détails avant d'avoir contrôlé quel est l'écart possible entre cette densité que nous qualifierons d' « observée » et la densité vraie, qui nous échappe.

Le problème de la localisation des atomes d'hydrogène ne soulève donc aucune question de principe. *Il tient tout entier dans la discussion des erreurs* qui affectent le résultat des calculs. Sachant, par exemple, que la densité électronique au voisinage d'un atome d'hydrogène ne peut dépasser 1 électron par Å³, il faut s'assurer que l'erreur moyenne *absolue* reste inférieure à 0,3 électron/Å³ environ. En valeur relative, cette précision est d'autant plus difficile à atteindre que le cristal contient des atomes plus lourds ; la densité des électrons dans les atomes de carbone ou d'oxygène n'atteint guère que de 6 à 15 électrons/Å³, et l'on trouvera des maxima de 100 ou 150 électrons/Å³ pour des atomes tels que l'iode ou le césium. C'est pourquoi on n'a pu, jusqu'à présent, localiser des hydrogènes que dans le cas de structures composées d'atomes plus légers, en particulier dans les molécules organiques.

Il convient donc, afin de comprendre quelle est la valeur des résultats publiés récemment, de passer en revue les diverses causes d'erreur qui affectent les calculs de la densité électronique.

On obtient la densité électronique $\rho(xyz)$ en chaque point (x, y, z) de la maille cristalline, en calculant l'expression :

$$\rho(xyz) = \sum_{k\,h,l} F_{hkl} \cos 2\pi\,(hx + ky + lz) \quad (*)$$

somme de Fourier dont les coefficients F_{hkl}, appelés « facteurs de structure », ont des valeurs données par l'expérience. Il y a une triple infinité de coefficients, correspondant à toutes les valeurs possibles des nombres entiers h, k, l entre $-\infty$ et $+\infty$.

On voit immédiatement que l'incertitude sur $\rho(xyz)$ peut provenir de deux causes :

1°) les facteurs de structure F_{hkl}, quantités données par l'observation, sont affectés d'une certaine erreur de mesure ΔF. Cette erreur peut être soit accidentelle (on la réduit alors en perfectionnant les instruments et en multipliant les mesures), soit systématique ; les erreurs dues à l'absorption ou aux phénomènes d'extinction font partie de cette dernière catégorie. On peut en diminuer l'importance en employant un rayonnement X plus pénétrant (Mo Kα au lieu de Cu Kα), en choisissant un cristal de très petite taille, et en lui faisant subir un choc thermique (en le plongeant dans l'air liquide) de manière à rendre plus « idéale » sa structure mosaïque et à diminuer l'extinction.

On n'arrive jamais cependant à éliminer complètement ces erreurs ΔF, mais il existe heureusement un moyen très commode d'en contrôler l'ordre de grandeur. On peut en effet calculer la valeur théorique de chaque F, connaissant d'une part la position des atomes de la structure et d'autre part, le pouvoir diffusant de chaque atome, encore appelé « facteur de diffusion de l'atome » f_i. Ce dernier paramètre est connu assez exactement. On en trouve, dans les tables de constantes, des valeurs théoriques que l'expérience a confirmées ; en outre, l'exploitation statistique des F_{hkl} observés permet de calculer les f_i de chaque atome, à condition que le nombre des F observés soit grand, et celui des atomes petit.

(*) Nous nous plaçons, pour simplifier la présentation, dans le cas d'un cristal comportant un centre de symétrie.

Quant aux coordonnées r_i des atomes dans la structure, on les connaît, à une certaine erreur Δr_i près (qui peut être très petite), puisqu'on raisonne sur une structure qui, par définition, est déterminée. Nous appellerons F_c les valeurs des facteurs de structure F_{hkl} ainsi calculées à partir des f_i et des r_i, par opposition aux F_o, valeurs observées des F_{hkl}.

En comparant les F_o et les F_c, on obtient une estimation de l'erreur ΔF, à condition évidemment que F_c ait été calculé correctement, c'est-à-dire que l'erreur ΔF_c, résultant des incertitudes Δr_i sur la position des atomes et Δf_i sur leur pouvoir diffusant, soit négligeable devant ΔF_o. On arrive, dans ces conditions, dans les meilleures déterminations de structure, à réduire $F_o - F_c$ à une valeur moyenne de 6 à 7 %. Et surtout, le contrôle $F_o - F_c$ permet de dépister les erreurs systématiques éventuelles et, dans la mesure du possible, de les corriger.

2°) La densité électronique *vraie* est la somme de *tous* les F_{hkl}, *h*, *k* et *l* prenant toutes les valeurs entières de $-\infty$ à $+\infty$. En fait, nous calculons $\rho_o(xyz)$, somme des seuls F_o. Il nous faudrait un rayonnement de longueur d'onde infiniment courte pour arriver à enregistrer tous les F. Des raisons pratiques nous obligent donc à calculer une série de Fourier *limitée*. On sait que, la somme d'une telle série ne reproduit pas fidèlement la fonction originale.

C'est la cause d'erreur la plus grave qui affecte ρ et risque d'en rendre douteux les détails. La figure 1 montre en effet que la limitation de la série introduit autour des atomes des fluctuations de densité, semblables à des ondelettes de diffraction, qui n'ont évidemment aucune réalité physique. Les ondelettes provenant de chaque atome se superposent, elles peuvent se détruire mutuellement, comme aussi se renforcer par accident et produire des accumulations de « densité électronique », dont un chercheur peu averti pourrait être tenté de donner une interprétation physique.

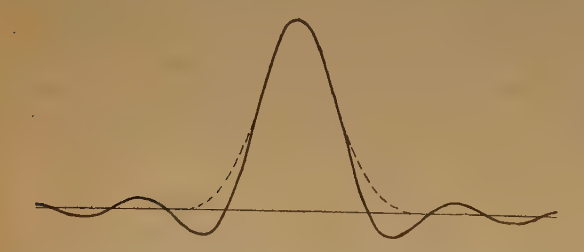


Fig. 1. — Densité électronique d'un atome. En trait plein : densité « observée ». En pointillé, densité vraie.

Comme nous l'avons remarqué plus haut on a d'autant plus de chances de trouver les atomes d'hydrogène que les atomes composant la structure seront plus légers. A cette remarque de bon sens, s'ajoutent les considérations suivantes :

a) l'absorption est d'autant plus faible que les atomes sont plus légers : l'erreur se trouve réduite d'autant ;

b) plus un atome est lourd, plus les « ondelettes » dont il est entouré sont prononcées, même en valeur relative, car les atomes lourds contribuent, relativement, beaucoup plus que les atomes légers pour les facteurs F_{hkl} correspondant aux grandes valeurs de *h*, *k*, *l*, que nous ne pouvons observer. Ce sont donc les structures contenant des atomes lourds qui sont les plus sensibles à l'erreur due à la limitation de la série.

En pratique, on n'a localisé les atomes d'hydrogène que dans des structures contenant des éléments les plus légers : B, C, N, O. Et encore, même dans ces cas favorables, si les erreurs ΔF arrivent à être très faibles, l'erreur due à la limitation de la série reste presque du même ordre de grandeur que la densité électronique des atomes de H. A moins de corriger cette importante erreur — et nous montrerons plus loin comment on y est arrivé —, on ne verra jamais les atomes d'hydrogène se détacher nettement comme les autres atomes. Tout au plus, peut-on vérifier qu'il se trouve de faibles amas électroniques aux points où l'on doit s'attendre, en toute vraisemblance, à trouver des atomes d'hydrogène.

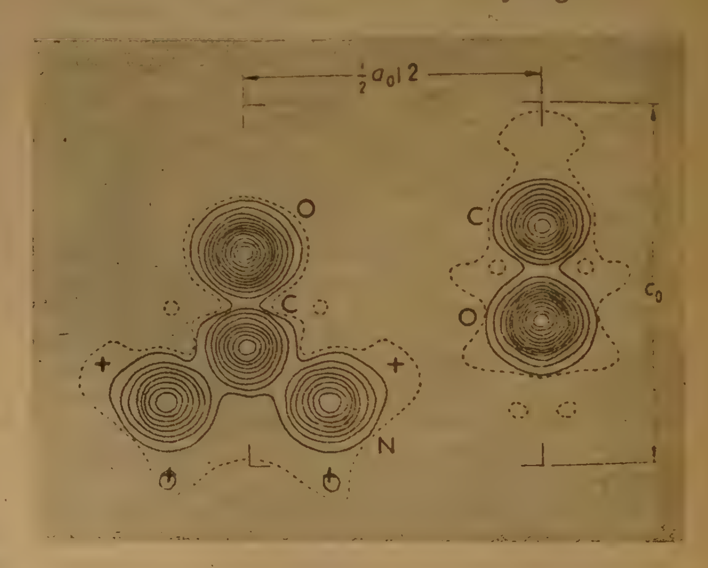


Fig. 2. — Structure de l'urée. Section de la densité électronique dans le plan de la molécule. En traits pleins : lignes d'égale densité 1, 2, 3 ..... él./Å^3. En pointillé : ligne 0,5 él/Å^3. Les croix indiquent la position des atomes d'hydrogène [tiré de Ph. Vaughan et J. Donohue (1)].

C'est ainsi que, dans des travaux faits avec le plus grand soin, comme la structure de l'urée (1) (fig. 2),

celle de l'hydroxyproline [2] (fig. 3), ou de la thréonine [3] (fig. 4) on trouve des « pics » qu'on peut interpréter sans ambiguïté comme étant des atomes d'hydrogène. Leur nombre, leur position, leur importance répondent exactement à ce qu'on peut attendre.



Fig. 3. — Structure de l'hydroxyproline. Section passant par deux atomes d'oxygène. Lignes d'égale densité 1, 2, 3 ..... él./Å³. Un point indique la position de l'atome d'hydrogène [tiré de J. DONOHUE et K. N. TRUEBLOOD [1]].

Notons seulement qu'il ne peut être question de préciser leur position avec autant d'exactitude que celle des autres atomes. Tandis que ces derniers peuvent être repérés à moins de 0,02 Å près, on ne saurait, dans les meilleurs cas, situer un atome d'hydrogène à moins de 0,1 ou 0,2 Å.

Ces déterminations directes, pour imprécises qu'elles soient, se sont néanmoins révélées très fructueuses. Ainsi, dans le cas des hydrures de bore, B_5H_9 et $B_{10}H_{14}$, on a pu constater que les atomes d'hydrogène formaient tantôt une liaison covalente unique, de longueur 1,2 Å environ, avec un atome de bore, tantôt échangeaient deux « demi-liaisons » de longueur 1,4 Å environ avec 2 atomes de bore [4, 5] (fig. 5).

Dans les structures cristallines des acides aminés [2, 3], la localisation des atomes d'hydrogène a permis de vérifier que le radical polypeptidique avait la configuration suivante :

```
      /
  RHC₁          H
      \        /
       C₂ — N
      /        \
    O           C₃HR'
```

l'hydrogène attaché à l'azote se trouve dans le même plan que les atomes C_1, C_2, C_3 et O ; en outre, la liaison N-H est dirigée vers l'oxygène avec lequel s'échange la liaison hydrogène N-H... O. Ces résultats importants ont été mis à profit par PAULING [6]



Fig. 4. — Structure de la L.thréonine. En haut : représentation de la densité électronique (sans les hydrogènes). En bas : pics de densité électronique dus aux hydrogènes. Les points indiquent les positions qui leur ont été assignées *a priori* [tiré de D. P. SHOEMAKER et coll. [2]].

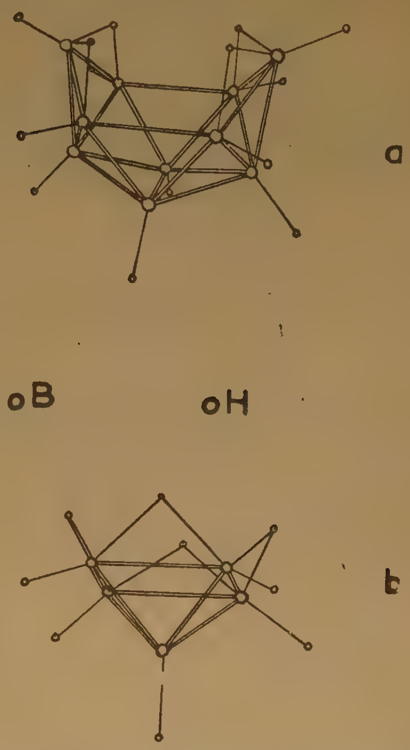


Fig. 5. — Structure schématique du décaborane (*a*) $B_{10}H_{14}$ et du pentaborane (*b*) B_5H_9. D'après J. S. KASPER [4] et W. J. DULMAGE [5].

pour formuler sa récente hypothèse sur la structure des protéines.

* * *

Pour faire ressortir plus clairement les atomes d'hydrogène sur les cartes de densité électroniques que dressent les cristallographes, W. COCHRAN (7) a proposé un artifice extrêmement intéressant, qui permet de lever cette difficulté majeure de la limitation de la série. Il consiste à calculer non plus la densité observée ρ_o, mais la différence de densités $\rho_o - \rho_c$. La densité ρ_o est la somme dont nous avons donné ci-dessus l'expression, somme limitée aux seuls F_o observés. La densité ρ_c est la même somme, *limitée aux mêmes termes*, mais où les termes F sont les F_c calculés et non plus les F_o. En outre, on ne fait intervenir dans le calcul des F_c que les atomes, autres que les hydrogènes, dont on connaît exactement la position.

Cette fonction ρ_c est donc identique à ρ_o (aux erreurs près introduites par les incertitudes ΔF_o des observations) lorsqu'on se trouve au voisinage d'un atome autre que l'hydrogène. En outre, elle présente les mêmes fluctuations que ρ_o, dues à la limitation de la série. Les atomes de ρ_c sont entourés des mêmes ondelettes que ceux de ρ_o. Par conséquent, la différence $\rho_o - \rho_c$ est indépendante de ces fluctuations, et ne devient appréciable que pour deux raisons :

1) les atomes d'hydrogène n'apparaissent pas dans ρ_c (puisqu'on n'en a pas tenu compte pour le calcul des F_c), tandis qu'ils existent dans ρ_o. La densité $\rho_o - \rho_c$ les fera donc ressortir.

2) les erreurs d'observation des F entraînent des différences accidentelles entre ρ_o et ρ_c. En outre, si les hypothèses qui ont servi de base au calcul des F_c s'avèrent fausses (Δr_i et Δf_i non négligeables), ρ_c s'écartera de ρ_o. Pour ces deux raisons, il importe, avant de calculer une différence $\rho_o - \rho_c$, de s'assurer que les données expérimentales sont excellentes, et surtout que la structure est parfaitement connue (sauf la position des hydrogènes) : position des atomes et facteurs de diffusion atomique. Sinon, les pics de $\rho_o - \rho_c$ dus aux atomes d'hydrogène disparaîtront dans un relief accidenté, dont les détails n'ont aucune signification physique.

Il en résulte que l'étude de $\rho_o - \rho_c$ ne sera concluante que dans des travaux très soignés, où les diverses sources d'erreurs ont été patiemment réduites ou compensées. C'est le cas par exemple de la structure du chlorhydrate d'adénine (8) (fig. 6), de la glutamine (9), ou de l'acide nitrique trihydraté (10) (fig. 7). Dans ce dernier cas, V. LUZZATI a calculé différentes fonctions $\rho_o - \rho_c$, correspondant à différentes densités calculées ρ_c. Il tenait en effet à voir quelle était l'influence sur $\rho_o - \rho_c$ de différents modes de calcul des f_i : par exemple, en partant des

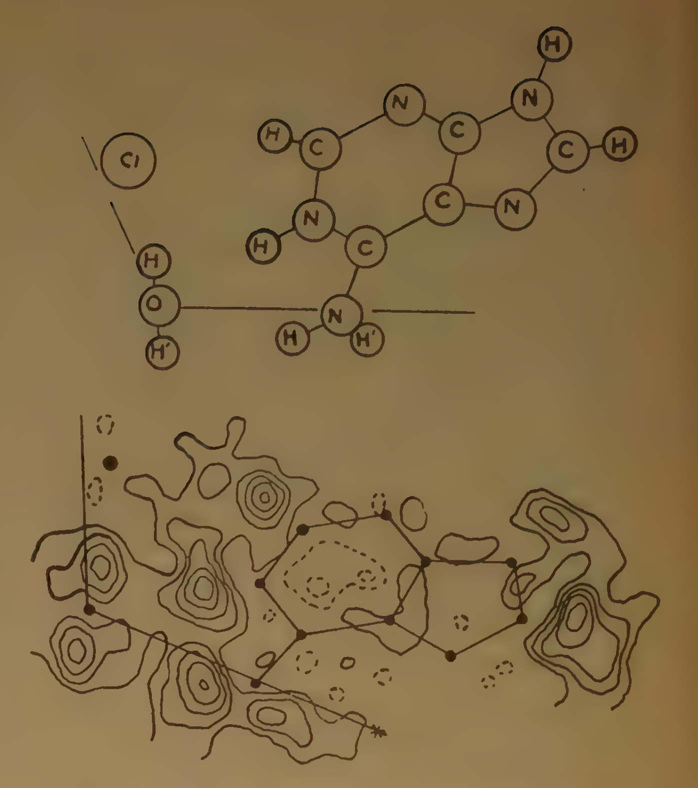


Fig. 6. — Structure du chlorhydrate d'adénine.
En haut : schéma de la structure.
En bas : différence $\rho_o - \rho_c$. En traits pleins : lignes d'égale densité 0.2, 0,4, ... 1.0 él./Å^2 ; valeurs négatives en pointillé. On voit clairement les pics dus aux atomes d'hydrogène [d'après W. COCHRAN (8)].



Fig. 7. — Structure de l'acide nitrique trihydraté. Différence $\rho_o - \rho_c$. En traits pleins : lignes d'égale densité 0,1, 0,2 ..... él./Å^2, valeurs négatives en pointillé. Les cercles indiquent la position des atomes d'oxygène et d'azote, les points noirs celle des hydrogènes. Les liaisons du groupe NO^3 sont en traits pleins, les liaisons hydrogènes en pointillé (tiré de V. LUZZATI [10]).

facteurs f_i théoriques, ou de ceux déduits de l'expérience. Il constata que les pics qui ne changeaient ni de place, ni de hauteur, étaient les plus élevés et se trouvaient au nombre de 7. Au contraire, les autres détails de $\rho_o - \rho_c$ varient sensiblement d'un calcul à l'autre. La localisation des 7 atomes de H de l'unité NO_3H, $3H_2O$ ne faisait donc pas de doute, et il s'avérait une fois de plus que les atomes de H se situent au voisinage immédiat de la droite O.....O qui joint les deux oxygènes engagés dans une liaison hydrogène. Le seul phénomène inattendu était la localisation de 3 hydrogènes au voisinage d'une des trois molécules d'eau, le radical NO_3 perdant au contraire le sien On pourrait interpréter ce fait en disant que le cristal NO_3H, $3H_2O$ est un nitrate $(NO_3)^-$ (H_3O),$^+$ 2 H_2O, si l'on ne craignait de provoquer une certaine confusion avec des nitrates typiquement ioniques tels que NO_3Na, qui se distinguent nettement de l'hydrate d'acide nitrique.

Il se confirme en outre, dans cette dernière structure comme dans les autres, que la « liaison-hydrogène » ne s'accompagne d'aucun déplacement notable de l'atome d'hydrogène, qui reste attaché (à une distance de 1,0 Å environ) au même atome d'oxygène ou d'azote qu'avant formation de la « liaison ». Celle-ci ne se traduit, au point de vue de la position des atomes, que par un raccourcissement anormal de la distance O.....O ou N.....O, qui, de 3.0 à 3.2 Å au minimum entre atomes qui n'échangent d'autres interactions que celles dites de « van der WAALS », tombe à 2.6 ou 2.8 Å dans le cas d'une liaison hydrogène.

* * *

L'analyse des cristaux au moyen des rayons X permet donc de localiser les atomes d'hydrogène avec une précision suffisante, mais au prix de difficultés assez considérables et seulement dans certains cas assez délimités. Il faut que la structure étudiée ne comporte pas d'atomes lourds, et surtout que la position et le facteur de diffusion des atomes soient connus avec beaucoup de précision. Il faut bien reconnaître que les déterminations courantes de structures, tres suffisantes pour préciser la forme et les dimensions de la molécule et les principes de l'architecture du cristal, ne sont pas susceptibles, en général, de fournir la position des atomes d'hydrogène.

Néanmoins, avec le progrès des techniques de détermination des structures, et grâce à l'usage de plus en plus répandu des machines à calculer modernes, on peut espérer qu'un nombre de plus en plus grand de chercheurs pousseront leur travail jusqu'à la localisation des hydrogènes. Des enseignements importants ont déjà pu être tirés des quelques travaux parus jusqu'à ce jour. La cristallographie, qui a permis aux physiciens et aux chimistes de « voir » les molécules, saura perfectionner la « mise au point » de ces images, afin que les détails en apparaissent de plus en plus nets.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Ph. VAUGHAN et J. DONOHUE. — *Acta Cryst.* (1952), **5**, 530.

(2) J. DONOHUE et K. N. TRUEBLOOD. — *Acta Cryst.* (1952), **5**, 419.

(3) D. P. SHOEMAKER, J. DONOHUE, V. SCHOMAKER et R. B. COREY. — *J. Amer. Chem. Soc.* (1950), **72**, 2323.

(4) J. S. KASPER, C. M. LUCHT et D. HARKER. — *Acta Cryst.* (1950), **3**, 436.

(5) W. J. DULMAGE et W. N. LIPSCOMB. — *Acta Cryst.* (1952), **5**, 260.

(6) L. PAULING et R. B. COREY. — *Proc. Nat. Acad. Sci. Wash.* (1951), **37**, 205.

(7) W. COCHRAN. — *Acta Cryst.* (1951), **4**, 408.

(8) W. COCHRAN. — *Acta Cryst.* (1951), **4**, 81.

(9) W. COCHRAN et B. R. PENFOLD. — *Acta Cryst.* (1952), **5**, 644.

(10) V. LUZZATI. — *Acta Cryst.* (1953), **6**, 157.

DISCUSSION

M. Wheatley. — La technique $\rho_o - \rho_c$ est plus efficace que le Dr. GRISON ne le pense. A l'Université de Leeds, nous nous sommes intéressés à la cristallographie aux rayons X de composés contenant du S. Le soufre peut être considéré comme atome « lourd ». Dans le composé :

```
CH₂ — NH＼
 |         >C = S
CH₂ — NH／
```

(éthylène thiourée), les six atomes d'hydrogène ont pu être localisés avec une précision suffisante pour montrer que les deux liaisons N-H sont coplanaires avec le reste des atomes lourds.

M. Oosterhof. — Pourrait-on s'attendre à ce que dans certains cas favorables la localisation des atomes d'hydrogène apparaisse moins délicate que d'ordinaire ? M. ROMERS (1) (Laboratoire de Chimie Organique de l'Université de Leiden) a obtenu des indications sur les positions des atomes d'hydrogène dans l'étude de l'oxamide. Bien sûr ce n'est qu'un résultat préliminaire qui doit être confirmé par des méthodes plus précises, mais c'est néanmoins un résultat surprenant.

M. Belov. — *A)* De nombreux travaux sur la détermination de la position des hydrogènes sont effectués en U. R. S. S. à l'aide de la diffraction des électrons. L'avantage de la méthode de diffraction des électrons par rapport à la diffraction des rayons X réside surtout dans un meilleur (plus petit) rapport des facteurs atomiques des éléments lourds et de l'hydrogène. B. K. VAINSTEIN a montré que le rapport des pics sur les diagrammes de densité électronique (projection et coupe) correspond dans le cas des rayons X à $\frac{Z_1}{Z_H}^{1+x}$, tandis que dans le cas de la diffraction des électrons, nous avons $\frac{Z_1}{Z_H}^{1-x}$; si $x =$

0,2-0,3, le rapport des pics dus au carbone et à l'hydrogène sera donc de l'ordre de 10 pour les rayons X et de 4 pour les électrons. Vainstein a développé une série de formules aussi bien pour la densité électronique que pour la fonction de Patterson.

On a déterminé ainsi la position des atomes H dans les paraffines (Doklady, 1951), dans l'urée (avec des résultats différents de ceux de Pauling, en ce qui concerne la liaison hydrogène) et dans l'urotropine : $C_6N_4H_{12}$.

La théorie, établie par l'application de la méthode de Fourier, et les méthodes expérimentales de recherches opérant avec des intensités de diffraction des électrons, telles qu'elles conviennent à l'emploi de monocristaux, sont décrites dans les mémoires de Vainstein et Pinsker (*Doklady* et travaux de l'Instit. de Cristallographie), ainsi que dans un important li re de Pinsker qui vient d'être traduit par des chercheurs australiens et publié à Londres : Z. G. Pinsker, *The Diffraction of Electrons*, London, 1953.

J'attire aussi l'attention sur les travaux du Professeur Kitaigorodski et de ses élèves (en particulier du Yougoslave Greenic) sur la détermination par les rayons X de la structure de composés organiques et en particulier sur le rôle de l'hydrogène dans ces structures. Dans ces travaux, en général, et en ce qui concerne l'hydrogène en particulier, l'analyse géométrique (dans le cas de la cellule élémentaire) de l'empilement moléculaire joue un rôle important. On trouvera l'exposé détaillé de ces travaux dans le livre de Kitaigorodski : *La Cristallochimie des Composés Organiques* qui va paraître très prochainement, mais beaucoup de résultats sont déjà exposés dans le livre de A. I. Kitaigorodski : *Analyse rœntgénographique*, Moscou 1951-52, volumes I et II.

B) Jusqu'à présent, nous n'avons pas été gênés dans la diffraction des électrons par des difficultés dues aux échantillons. Ceux-ci, en particulier les monocristaux, doivent avoir des dimensions de l'ordre de 10^{-6} cm ; il n'y a que les couches d'oxydes métalliques pour présenter normalement de telles dimensions. Pour les autres substances, ces couches mono- ou polycristallines sont obtenues artificiellement par dépôt de vapeur métallique ou par évaporation de solutions sur des « supports » en sel gemme. Il en résulte qu'on ne peut utiliser que les cristaux de substances susceptibles d'être dissoutes d'une manière ou d'une autre, ou d'être évaporées. En d'autres termes, la diffraction des électrons ne peut pas être appliquée jusqu'à présent aux silicates, à l'exception des argiles.

En ce qui concerne la précision, je ferais remarquer que dans les meilleurs travaux anglais sur les composés organiques, on admet actuellement une erreur standard sur les distances interatomiques de 0,02 Å (Robertson). B. K. Vainstein a établi des formules permettant de calculer l'erreur standard et qui montrent, en particulier, qu'une telle précision ne peut être atteinte que pour le rayonnement du molybdène, la précision diminuant pour C, N, O en présence d'atomes lourds et devenant particulièrement faible pour H (incertitude supérieure à 0,1 Å).

M. Mering. — 1) Les progrès récents dans l'emploi de la diffraction électronique, en U. R. S. S. et en Australie, montrent ce qui me paraît constituer l'avantage principal de la méthode : la possibilité d'obtenir des diagrammes de cristal unique avec des cristaux très petits (<μ). Ainsi, l'analyse précise des structures atomiques devient possible sur des corps difficilement cristallisables, dont l'étude à l'aide des rayons X n'est possible que par la méthode, peu efficace, de Debye-Scherrer 2) Le développement souhaitable des techniques de micro-diffraction électronique doit conduire à restreindre le champ d'application des rayons X aux substances instables, se décomposant dans le vide (hydrates) et sensibles à l'impact brutal des faisceaux électroniques. 3) Une compétition active entre les deux méthodes peut être profitable à celle des rayons X, dans la mesure où elle incitera les spécialistes à réviser leurs techniques. En particulier, le pouvoir séparateur des diagrammes de rayons X peut être considérablement accru par l'emploi de longueurs d'onde plusieurs fois plus courtes que celles actuellement employées. Ce changement de longueurs d'onde entraînerait un véritable bouleversement des techniques et des conceptions d'appareils. Il serait donc coûteux et ne pourrait être imposé que par les problèmes et les besoins de la physico-chimie moderne. Je pense qu'il s'imposera dans la mesure où l'on cherchera à compléter la fixation des positions atomiques par la détermination exacte de la fonction $(\psi)^2$.

M. Wheatley. — Puis-je demander au Professeur Belov dans quelle mesure les résultats de la diffraction des électrons diffèrent de ceux de Donotine ?

M. Faessler. — Puis-je demander au Professeur Belov si les résultats obtenus par la diffraction des électrons pour l'urotropine sont en accord avec les données de rayons X de Brill, Hermann et Peters, qui ont étudié cette substance dans l'une de leurs premières publications bien connues ?

M. Orgel. — Un travail analogue à celui décrit par le Professeur Belov a été entrepris en Australie. Les atomes d'hydrogène de l'acide borique ont été localisés par la diffraction des électrons *(Rees, Nature)*.

BIBLIOGRAPHIE

(1) C. Romers. — *Acta Cryst.* (1953), **6**, 429.

TABLE DES MATIÈRES

TOME 50. — 1953

NOTE

Le Centre National de la Recherche Scientifique organise, dans la première quinzaine du mois de mai 1954, un Colloque National sur la Chimie des Hautes Températures.

Les organisateurs de ce Colloque seraient heureux de recevoir des organismes de recherches susceptibles de s'y intéresser des suggestions concernant les sujets à mettre à l'étude.

Il est entendu que seuls doivent être abordés des domaines nouveaux, soit sous forme d'exposés, de résultats personnels récents, soit sous forme d'études d'ensemble originales.

Le nombre de communications prévues dans le Colloque ne devrait pas dépasser 12.

La correspondance devrait être adressée au Président du Colloque sur la Chimie des Hautes Températures, CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE, 5e Bureau, 13, quai Anatole-France, PARIS VIIe.

LE CENTRE DE DOCUMENTATION DU C. N. R. S.

16, rue Pierre-Curie, PARIS (Ve)

DANton 87-20 C. C. Postal PARIS 9131-62

publie mensuellement un « BULLETIN ANALYTIQUE » dans lequel sont signalés, par de courts extraits classés par matières tous les travaux scientifiques, techniques et philosophiques publiés dans le monde entier.

Cette revue bibliographique mensuelle, l'une des plus importantes du monde puisqu'elle a signalé, en 1952, environ 140 000 articles et mémoires, est scindée en trois parties

— la première, consacrée aux sciences physico-chimiques et aux techniques connexes
— la seconde, consacrée aux sciences biologiques, à l'agriculture et aux industries alimentaires
— la troisième, consacrée à la philosophie (cette dernière partie paraît trimestriellement).

Des TIRÉS A PART sont mis à la disposition des spécialistes.

Le CENTRE DE DOCUMENTATION DU C. N. R. S. fournit, en outre, la reproduction photographique sur MICROFILM ou sur PAPIER des articles signalés dans le « BULLETIN ANALYTIQUE » ou des articles dont la référence bibliographique précise lui est fournie, ainsi que la version française des articles en langues étrangères.

TARIFS D'ABONNEMENT AU BULLETIN ANALYTIQUE (Parties complètes)

ANNÉE 1953

	France	*Etranger*
1re partie	5.000 fr.	6.000 fr.
2e partie	5.000 fr.	6.000 fr.
3e partie	2.000 fr.	2.500 fr.

Une réduction de 50 % est accordée sur les tarifs d'abonnement aux parties complètes du Bulletin Analytique **au personnel du C. N. R. S. seulement.**

TARIFS D'ABONNEMENT AU BULLETIN ANALYTIQUE (Tirés à part)

ANNÉE 1953

		France	*Etranger*
Section I.	— MATHÉMATIQUES PURES ET APPLIQUÉES — MÉCANIQUE — PHYSIQUE MATHÉMATIQUE	875 fr.	1.125 fr.
Section II.	— ASTRONOMIE et ASTROPHYSIQUE — PHYSIQUE DU GLOBE (vendus groupés)	1 125 fr.	1.375 fr.
Section III.	— GÉNÉRALITÉS SUR LA PHYSIQUE — ACOUSTIQUE — OPTIQUE — THERMODYNAMIQUE — CHALEUR — ÉLECTRICITÉ et MAGNÉTISME	1.500 fr.	1.750 fr.
Section IV.	— PHYSIQUE CORPUSCULAIRE — STRUCTURE DE LA MATIÈRE	750 fr.	1.000 fr.
Section V	— CHIMIE GÉNÉRALE et CHIMIE PHYSIQUE	750 fr.	1.000 fr.
Section VI.	— CHIMIE MINÉRALE — CHIMIE ORGANIQUE — CHIMIE APPLIQUÉE — MÉTALLURGIE	2 750 fr.	3.125 fr.
Section VII.	— SCIENCES DE L'INGÉNIEUR	1.875 fr.	2.125 fr.
Section VIII.	— MINÉRALOGIE — PÉTROGRAPHIE — GÉOLOGIE — PALÉONTOLOGIE	875 fr.	1.125 fr.
Section IX	— BIOCHIMIE — BIOPHYSIQUE — SCIENCES PHARMACOLOGIQUES — TOXICOLOGIE	1.500 fr.	1.750 fr.
Section X.	— MICROBIOLOGIE — VIRUS ET BACTÉRIOPHAGES — IMMUNOLOGIE	1.000 fr.	1.125 fr.
Section XI.	— BIOLOGIE ANIMALE — GÉNÉTIQUE — BIOLOGIE VÉGÉTALE	2.750 fr.	3.125 fr.
Section XII.	— AGRICULTURE — ALIMENTS ET INDUSTRIES ALIMENTAIRES	875 fr.	1.125 fr.

NOTA. — *Une réduction de 25 % sur les tarifs indiqués ci-dessus est accordée* **au personnel du C. N. R. S et aux membres des Sociétés Savantes.**

TARIFS DES REPRODUCTIONS PHOTOGRAPHIQUES

ANNÉE 1953

La bande de 10 pages de MICROFILM NÉGATIF : 130 francs

AGRANDISSEMENTS

9 × 12	40 fr.	13 × 18 et 15 × 21	52 fr.	18 × 24	6[illegible] fr.
21 × 27	106 fr.	30 × 40	215 fr.		

Une réduction sur ces tarifs est accordée **au personnel du C. N R. S.**

De plus, un droit de recherches forfaitaire d'un montant de 150 francs *est facturé pour les reproductions photographiques d'articles non extraits du Bulletin Analytique.*

UNION INTERNATIONALE DE CRISTALLOGRAPHIE

Troisième Assemblée Générale et Congrès International

PARIS, 21-28 Juillet 1954

Sur l'invitation du gouvernement français, la Troisième Assemblée Générale et le Troisième Congrès de l'Union Internationale de Cristallographie auront lieu à la Faculté des Sciences de Paris, du 21 au 28 juillet 1954.

Tous ceux qui s'intéressent à la Cristallographie sont cordialement invités.

Les congressistes auront à s'acquitter d'un droit de participation de 3.000 fr. pour les membres actifs, 2.000 fr. pour les personnes accompagnant les membres actifs.

Programme. — Les sujets suivants seront traités :

1. **Appareillage et techniques.**
2. **Progrès récents dans la détermination des structures.**
3. **Structures des minéraux, y compris les minéraux synthétiques et les céramiques.**
4. **Structures des métaux et alliages.**
5. **Structures non organiques.**
6. **Structures organiques.**
7. **Structures des protéines et structures des composés analogues.**
8. **Ordre-désordre et déformation dans les structures cristallines.**
9. **Liquides et cristaux liquides.**
10. **Verres.**
11. **Transformations thermiques.**
12. **Diffusion en dehors des réflexions sélectives.**
13. **Croissance des cristaux.**
14. **Diffraction des neutrons.**
15. **Divers.**

Les auteurs de communications sont instamment priés de se limiter à l'essentiel de leurs travaux et de s'en tenir strictement aux aspects nouveaux et spécifiquement cristallographiques. *Les mémoires ayant déjà paru ou devant paraître avant le* 1er *juin* 1954 *ne seront pas acceptés.*

Outre les communications sur les sujets énumérés ci-dessus, des conférences de mise au point sur des sujets cristallographiques d'intérêt général sont prévues.

Exposition. — Une exposition de matériel et d'ouvrages scientifiques aura lieu pendant la durée du Congrès.

Excursions. — Des excursions et visites seront organisées à l'intention des personnes accompagnant les congressistes.

Colloques. — Deux colloques sont prévus sur les sujets suivants :

1. Localisation de l'atome hydrogène et liaison hydrogène.
2. Mécanisme des changements de phases dans les cristaux.

Ces colloques sont avant tout destinés aux spécialistes, mais tous les cristallographes y sont invités dans la limite des places disponibles. Les colloques se tiendront le 29 et le 30 juillet ; des séances préliminaires auront lieu entre le 21 et le 28 juillet.

Séjour à Paris. — Un certain nombre de chambres a déjà été provisoirement retenu dans des hôtels de toutes catégories, à la Cité Universitaire (1) et dans les lycées et collèges (2). Le nombre de places dans ces deux dernières catégories (1 et 2) sera limité.

Inscription. — Pour s'inscrire et recevoir les circulaires suivantes, demander au Secrétaire du Congrès :

A. J. ROSE, Laboratoire de Minéralogie, 1, rue Victor-Cousin, Paris 5e,

un bulletin d'inscription à renvoyer avant le 15 février 1951, date limite.

CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

PUBLICATIONS PÉRIODIQUES

Annales d'Astrophysique, revue internationale bimestrielle publiant des articles en trois langues (français, anglais, allemand) sous les auspices du Service d'Astrophysique du Centre National de la Recherche Scientifique.

Prix de l'abonnement : France .... 1.600 frs
Etranger .... 2.000 frs

Annales de Géophysique, revue internationale trimestrielle publiant, en trois langues (français, anglais, allemand), des travaux originaux sur tous les aspects de la Géophysique, sous les auspices du Service de Géophysique du Centre National de la Recherche Scientifique.

Prix de l'abonnement : France .... 1.600 frs
Etranger .... 2.000 frs

Archives des Sciences Physiologiques, revue trimestrielle publiant uniquement des travaux originaux, à l'exclusion de toute revue générale, sous les auspices du Comité Directeur des Sciences physiologiques.

Prix de l'abonnement : France .... 1.600 frs
Etranger .... 2.000 frs

Annales de la Nutrition et de l'Alimentation, revue bimestrielle publiant uniquement des revues synthétiques et critiques, sous l'égide du Centre National de Coordination des Etudes et Recherches sur la Nutrition et l'Alimentation.

Prix de l'abonnement : France .... 1.600 frs
Etranger .... 2.000 frs

Notes biospéologiques. Prix de l'abonnement : France .... 700 frs
Etranger .... 1.000 frs

Comptes Rendus du Groupe Français des Argiles. Tome I .... 250 frs
Tome II .... 250 frs
Tome III .... 250 frs
Tome IV .... 250 frs

PUBLICATIONS NON PÉRIODIQUES

GALLIA : *Fouilles et monuments archéologiques en France métropolitaine*, Tome IX .... 2.200 frs
Tome X .... 1.900 frs
MATHIEU : *Sur les théories du pouvoir rotatoire naturel* .... 300 frs
ROUSSET : *Diffusion de la lumière* .... 200 frs
FREYMANN : *Spectre infrarouge et structure moléculaire* .... 200 frs
SURUGUE : *Techniques générales du laboratoire de physique.* Tome I, Broché Cartonné épuisé
Tome II, Broché 1.800 frs ; Cartonné 2.000 frs
Tome III, Broché 2.700 frs ; Cartonné 3.000 frs
BERTHELOT : *Le noyau atomique* .... 100 frs
CAUCHOIS : *Les spectres de rayons X et la structure électronique de la matière* .... 300 frs
VAJDA : *Répertoire des catalogues et inventaires de manuscrits arabes* .... 450 frs
RICHARD : *Inventaire des Manuscrits grecs du British Museum* .... 900 frs
VAJDA : *Index général des manuscrits arabes musulmans de la Bibliothèque Nationale* .... 2.400 frs
Bulletin d'information de l'Institut de Recherche et d'Histoire des Textes .... 300 frs
Langues du Monde .... 6.400 frs
Documents relatifs aux Séances des Etats Généraux .... 2.500 frs
Catalogue photographique du ciel .... 2.500 frs
Catalogue de 3.005 Etoiles Repères de la Zone + 17° .... 500 frs
Mouvements propres des Etoiles des Catalogues Photographiques de Toulouse .... 1.400 frs
L'HERITIER : *Les méthodes statistiques dans l'expérimentation biologique* .... 400 frs
VACHER : *Techniques physiques de microanalyse biochimique* .... 400 frs
Les glandes endocrines rétro-cérébrales des Insectes .... 1.000 frs
Mémoires et Documents du Centre de Documentation Cartographique et Géographique, Tome I .... 1.500 frs
Tome II .... 2.500 frs
Tome III .... 4.200 frs
DESTOUCHES J.-L. : *Principes de la mécanique classique* .... 350 frs
Th. VOGEL : Les fonctions orthogonales dans les problèmes aux limites de la physique mathématique .... 1.200 frs
FORTET (R.). Éléments de calcul des probabilités .... 1.200 frs
Formulaire de Mathématiques : *Calcul des Probabilités fasc. XII* .... 600 frs
FABRY (Ch.) L'ozone atmosphérique .... 1.200 frs
Travaux pratiques d'Electronique appliquée .... 1.000 frs
M. FRANÇON : Le microscope à contraste de phase et le microscope interférentiel .... 1.000 frs
Œuvres scientifiques de Jean PERRIN .... Broché..... 1.500 frs — Cartonné.... 1.800 frs
Œuvres scientifiques de Paul LANGEVIN .... Broché..... 2.000 frs — Cartonné.... 2.300 frs
TERROINE (E.) La synthèse protéique .... 3.200 frs
BRAUN-BLANQUET : Les Groupements végétaux de la France méditerranéenne .... 1.300 frs

Colloques internationaux :

II.	Hauts polymères	400 frs
III.	Spectres moléculaires	750 frs
V.	Échanges isotopiques et structure moléculaire	700 frs
VI.	Anti-vitamines	800 frs
VII.	Diffusion de la lumière et effet Raman	1.200 frs
VIII.	Unités biologiques douées de continuité génétique	1.000 frs
X.	Réactions dans l'état solide	1.100 frs
XI.	Les Lipides	1.000 frs
XII.	Topologie algébrique	600 frs
XIV.	Méthodes de calcul dans des problèmes de mécanique	900 frs
XV.	Analyse harmonique	600 frs
XVII.	Polarisation de la matière	1.800 frs
XXV.	Constantes fondamentales de l'Astronomie	900 frs
XXVI.	Mécanisme de la Narcose	1.600 frs
XXIX.	Cinquantenaire de la découverte du Radium	1.000 frs
XXX.	Réarrangements moléculaires et inversion de Walden	2.000 frs
XXXII.	Mécanisme physiologique de la sécrétion lactée	1.200 frs
XXXIII.	Ecologie	2.700 frs
XXXIV.	Structure et physiologie des Sociétés animales	2.500 frs
XXXV.	Actions éoliennes. Phénomènes d'évaporation et d'hydrologie superficielle dans les régions arides.	2.500 frs
XXXVI.	Les méthodes formelles en axiomatique	600 frs
XXXVII.	Les machines à calculer et la pensée humaine	2.000 frs
XXXVIII.	Particules fondamentales et noyaux	1.800 frs
XXXIX.	Electrolyse	1.[illegible]00 frs
XL.	Econométrie	2.200 frs
XLI.	Evolution et Phylogénie chez les Végétaux	2.200 frs
LIII.	Etude des molécules d'eau dans les solides par les ondes électromagnétiques	

Les colloques I-IV-IX-XIII-XVI-XVIII-XXI-XXII-XXIII-XXIV-XXVII-XXVIII-XXXI sont épuisés

---

RENSEIGNEMENTS ET VENTE : SERVICE DES PUBLICATIONS DU C. N. R. S.

45, rue d'Ulm — PARIS (V^e^) — ODÉon 81-95

C. C. P. : PARIS 9061-11

Le Gérant : M. CHATELET.

Imprimerie Jacques et Demontrond, Besançon, France. — 1-1954

Dépôt légal 1er trimestre 1954. — N° 5454.

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

Reconnue d'Utilité Publique par décret du 9 Août 1937

BULLETIN D'ADHÉSION

à renvoyer au Secrétaire Général, G. EMSCHWILLER
Ecole supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris Ve

---

Je demande mon admission au titre de Membre de la Société de Chimie Physique, avec abonnement au Journal de Chimie Physique.

Nom du Demandeur : ....

Prénom : ....

Titres ou Profession : ....

....

Adresse : ....

A .... *le,* 19

MM. ....

consentent à présenter ma candidature.

Signature du demandeur : ....

Signature des parrains : ....

....